

ÜBER DIE
REAKTION VON SULFANEN
MIT SCHWEFLIGER SÄURE

von

ERNST JAEGER

1961

ÜBER DIE REAKTION VON SULFANEN
=====

MIT SCHWEFLIGER SÄURE
=====

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Ernst Jaeger
aus
Regensburg
Juni 1961



Berichterstatter: 1. Priv.Doiz.Dr.Max S c h m i d t
2. Prof.Dr.-Ing.Dr.h.c. Egon W i b e r g

Tag der mündlichen Prüfung:

21. JULI 1961

Meinen lieben Eltern
in Verehrung
und Dankbarkeit

Nil sine magno
vita labore dedit
mortalibus

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1959 bis April 1961 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv.Doiz.Dr. Max S c h m i d t durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Priv.Doiz.Dr. Max S c h m i d t,

möchte ich für die mir jederzeit in entgegenkommender Weise und in jeder Hinsicht grosszügig gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Dem Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München,

Herrn Prof.Dr.-Ing.Dr.h.c. Egon W i b e r g,

danke ich gleichfalls bestens für die grosszügige Gewährung von Institutsmitteln.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555223_0056

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>A. Aufgabenstellung</u>	1
<u>B. Beschreibung der Ergebnisse</u>	2
<u>I. Bisheriger Kenntnisstand</u>	2
1) Allgemeines zur Chemie der Sulfane	2
2) Reaktion der Sulfane mit schwefliger Säure	5
<u>II. Darstellung und Analyse der Sulfane</u>	10
<u>III. Untersuchung des Verhaltens von Sulfanen gegenüber</u> <u>wässriger schwefliger Säure</u>	12
1) Allgemeines und theoretisch denkbare Reaktionen	12
2) Verfahren zur analytischen Behandlung der Reaktion	14
3) Versuche über das Verhalten reiner Sulfane ohne Lösungsmittel gegenüber wässriger schwefliger Säure	19
4) Zusammenfassung 1	23
5) Umsetzung ätherischer Sulfanlösungen mit wässriger schwefliger Säure	24
a) Vergleichsweise Umsetzung ätherischer Mono-, Di- und Trisulfanlösungen	24
b) Umsetzung von Mischungen ätherischer Sulfanlösungen	27
c) Umsetzung ätherischer Sulfanlösungen bei einem grösseren SO_2 -Überschuss	33
6) Zusammenfassung 2	41
<u>IV. Versuche zur Aufklärung der bei der Reaktion von</u> <u>Sulfanen mit wässriger schwefliger Säure beobach-</u> <u>teten Zwischenverbindungen</u>	43

	Seite
1) Theoretische Überlegungen	43
2) Untersuchung durch Oxydation mit Jod	46
3) Vergleichsweise Untersuchung des gelben $[S_2O_3(SO_2)_x]^{--}$ Komplexes	48
4) Untersuchung durch Oxydation mit Dimethylsulfoxid	
a) Allgemeines	49
b) Nachweis einer oxydierenden Wirkung von Dimethylsulfoxid auf freie Thioschwefelsäure	50
c) Versuche zur Oxydation des gelben $[S_2O_3(SO_2)_x]^{--}$ Komplexes mit Dimethyl- sulfoxid	51
d) Versuche zur Oxydation des gelben Reaktions- zwischenproduktes mit Dimethylsulfoxid	52
5) Untersuchung durch Metallsalzfällung	53
a) Qualitative Versuche	53
b) Quantitative Untersuchungen	54
6) Zusammenfassung 3	56
<u>V. Diskussion der Ergebnisse</u>	57
1) Betrachtung in Bezug auf die Reaktion der Sulfane mit schwefliger Säure	57
2) Betrachtung in Bezug auf die Reaktionen in der WACKENRODERschen Flüssigkeit	61
3) Zusammenfassende Darstellung	61
<u>VI. Versuche zur Aufklärung der durch die Sulfane bewirkten Reaktionshemmung der Reaktion von H_2S mit SO_2</u>	62
1) Theoretisch denkbare Hemmungen	62
2) Versuche zur Hemmung der Reaktion durch Oxydationsmittel	63
a) Allgemeines	63
b) Umsetzung bei Gegenwart von Thionylchlorid	64
c) Umsetzung bei Gegenwart von Dimethylsulfoxid	65
3) Versuche zur Hemmung der Reaktion durch Reduktionsmittel	66

	Seite
4) Diskussion der Ergebnisse	67
<u>VII. Theoretische Deutung des Unterschieds der</u> <u>Reaktionsweisen des H₂S und der Sulfane</u>	68
<u>C. Beschreibung der Versuche</u>	74
<u>I. Darstellung und Analyse der Sulfane</u> (Versuche 1 bis 4)	74
<u>II. Analyse der Polythionsäuren</u> (Versuch 5)	79
<u>III. Umsetzung von Sulfanen mit schwefliger Säure.</u>	80
1) Umsetzung reiner Sulfane ohne Lösungsmittel mit wässriger schwefliger Säure (Versuche 6 bis 18)	80
2) Umsetzung ätherischer Sulfanlösungen mit wässriger schwefliger Säure (Versuche 19 bis 27)	90
3) Umsetzung von Sulfanmischungen mit schwefliger Säure (Versuche 28 bis 43)	93
4) Umsetzung ätherischer Sulfanlösungen bei einem grösseren SO ₂ -Überschuss (Versuche 44 bis 69)	98
<u>IV. Versuche zur Aufklärung der gelben Zwischen-</u> <u>verbindungen</u>	100
1) Untersuchung durch Jodoxydation (Versuche 70 bis 73)	100
2) Untersuchung durch Oxydation mit Dimethyl- sulfoxid (Versuche 74 bis 77)	104
3) Untersuchung durch Metallsalzfällung (Versuche 78 bis 82)	108
<u>V. Versuche zur Aufklärung der Reaktionshemmung</u>	110
<u>D. Zusammenfassung</u>	115
<u>E. Literaturverzeichnis</u>	122

A. Aufgabenstellung

In einer Fülle von Arbeiten wurde in den letzten Jahrzehnten die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxid in verschiedenen Medien untersucht. Solche Arbeiten waren einerseits von Interesse, weil diese wichtige Reaktion zur Gewinnung von elementarem Schwefel führt und deswegen eine grosse Bedeutung besitzt, andererseits, weil ihre Durchführung in wässrigem Medium unter geeigneten Bedingungen zu einer Mischung verschiedenster Reaktionsprodukte führt, die den Namen WACKENRODERsche Flüssigkeit trägt.

Es erschien interessant, zu untersuchen, ob auch höhere Sulfane, wie z.B. Disulfan und Trisulfan, mit wässriger schwefeliger Säure ähnliche Reaktionen unter Bildung analoger Verbindungen mit entsprechend höherem Schwefelgehalt eingehen, oder ob die Beständigkeit der Sulfane in wässrigem Medium so gering ist, dass sie sofort zerfallen und dann nur in Form ihres Zerfallsproduktes, nämlich des Monosulfans H_2S , mit der schwefligen Säure in der Art einer normalen WACKENRODERschen Reaktion reagieren. Neben diesen Reaktionsmöglichkeiten wäre auch noch ein nucleophiler Abbau der Sulfane durch die wässrige schweflige Säure denkbar.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte das Verhalten von Sulfanen mit mehr als einem Schwefelatom gegenüber wässriger schwefliger Säure geprüft werden.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Bisheriger Kenntnisstand

1) Allgemeines zur Chemie der Sulfane

Die einfachste Wasserstoffverbindung des Schwefels, der Schwefelwasserstoff H_2S , wurde erstmals im Jahre 1770 von C. W. SCHEELE ¹⁾ annähernd rein isoliert und seine Gewinnung aus Metallsulfiden beschrieben. Die genaue Zusammensetzung des Gases hat CH. L. BERTHOLLET 1798 ermittelt und das chemische Verhalten eingehend untersucht ²⁾. Auch die höheren Glieder der Reihe der Schwefelwasserstoffe mit mehr Schwefel im Molekül sind schon sehr lange bekannt, wenn auch nicht in definierter Form. So hat bereits im Jahre 1777 ebenfalls C. W. SCHEELE beobachtet, dass man ein gelbes Öl erhält, wenn man eine Polysulfidlösung unter heftigem Rühren in möglichst kalte konzentrierte Salzsäure einlaufen lässt, während sich bei einfachem Ansäuern von Polysulfidlösungen lediglich Schwefel und H_2S bilden ¹⁾. Bei dem gelben Öl, dem sogenannten "Rohöl", handelt es sich um wasserunlösliche Polyschwefelwasserstoffe. Es gelang zunächst aber weder SCHEELE noch anderen Forschern, daraus Verbindungen bestimmter Zusammensetzung zu isolieren.

Erst viel später, im Jahre 1908, konnten einige Polyschwefelwasserstoffe erstmalig in Form definierter reiner Verbindungen von I. BLOCH und F. HÖHN dargestellt werden ^{3, 4)} und zwar die Glieder H_2S_2 und H_2S_3 . Sowohl J. H. WALTON und L. B. PARSONS ⁵⁾ als auch K. H. BUTLER und O. MAASS ⁶⁾ haben dann in neuerer Zeit diese Verbindungen und die Wege zu ihrer Darstellung genauer untersucht. Die von den genannten Autoren angegebenen Verfahren zur Darstellung von H_2S_2 und H_2S_3 durch Crackdestillation des Rohöls wurden schliesslich in jüngster Zeit von F. FEHÉR und seinen Mitarbeitern wesentlich verbessert ⁷⁾ sowie Verfahren zur erstmaligen Reindarstellung von H_2S_4 und H_2S_5 durch Dünnschichtdestillation von Rohöl ausgearbeitet ^{8, 9, 10)}. Für die nicht mehr unzersetzt destillierbaren

höheren Sulfane H_2S_6 , H_2S_7 und H_2S_8 entwickelten F. FEHÉR und G. WINKHAUS ¹¹⁾ schliesslich eine spezielle Synthese aus niederen Sulfanen und Chlorsulfanen. Der Sammelbegriff Sulfane für die ganze Verbindungsklasse H_2S_x wurde ebenfalls von F. FEHÉR eingeführt ¹²⁾.

Während die Eigenschaften und Reaktionsweisen des Mono-sulfans H_2S schon seit langem in einer Fülle von Arbeiten genauestens untersucht wurden, ist über das chemische Verhalten der übrigen Glieder der homologen Reihe der Sulfane noch nicht allzuviel bekannt, da ihre Reindarstellung erst neueren Datums ist. Die ersten hauptsächlichen Untersuchungen erstreckten sich vornehmlich auf die physikalischen Eigenschaften. So wurden von F. FEHÉR und seinen Mitarbeitern die Verdampfungsenthalpien ¹³⁾, Molwärmen ¹⁴⁾, Viskositäten ¹⁵⁾, Molvolumina und Molrefractionen ¹⁶⁾ sowie die RAMAN-Spektren ^{10, 17)} einzelner Sulfane genauestens untersucht, um nur einige Arbeiten zu nennen. Besonders auf Grund der RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen sowie der festgestellten Additivität von Molvolumen und Molrefraktion ergab sich eine kettenförmige Struktur für die Sulfane. Es sind farblose, mit steigendem Sulfurierungsgrad gelblich gefärbte und zunehmend viskoser werdende Flüssigkeiten, die besonders gegen Alkalien sehr empfindlich sind. So wirken schon die Alkalität des Glases sowie raue Stellen (Schliffe) zersetzend. Auch gegenüber reinem Wasser sind die Sulfane sehr unbeständig, wie schon I. BLOCH und F. HÖHN feststellten ^{3, 4)}. Sie zersetzen sich in Gegenwart von Wasser rasch zu H_2S und Schwefel. Beim Überschichten mit conc. HCl tritt an der Berührungsstelle nach kurzer Zeit eine weisse Trübung auf. Der Einfluss der Salzsäure konserviert zwar die Sulfane für einige Zeit, vermag aber die Zersetzung der labilen Substanzen auch nicht völlig zu verhindern. Durch Untersuchungen von G. SCHWARZENBACH und A. FISCHER ¹⁸⁾ wurde die Acidität der Sulfane bestimmt und festgestellt, dass sie mit zunehmender Kettenlänge stark ansteigt.

An chemischen Reaktionen der Sulfane H_2S_x ($x > 1$) ist zunächst zu erwähnen die von F. FEHÉR, W. LAUE und J. KRAEMER ¹⁹⁾

aufgefundene Reaktion von H_2S_x mit SCl_2 und S_2Cl_2 , die bei Umsetzung äquivalenter Mengen der Reaktionspartner zu unlöslichem μ -Schwefel führt, bei der man aber durch Anwendung eines Überschusses einer der beiden Komponenten wahlweise reine Chlorsulfane oder reine höhere Sulfane mit genau definierter Kettenlänge erhalten kann. Ebenso konnte, ausgehend von den Sulfanen und niederen Schwefelbromiden, die homologe Reihe der Bromsulfane S_xBr_2 synthetisiert werden ²⁰⁾.

Eine weitere wichtige Synthesereaktion, die von M. SCHMIDT aufgefundene wurde ²¹⁾, führt mit Hilfe der Sulfane durch Umsetzung mit SO_3 in direkter Reaktion zur neuen Stoffklasse der Sulfanmonosulfonsäuren sowie zu einer übersichtlichen Darstellungsmethode für die in wasserfreier Form bisher nicht bekannten Polythionsäuren ²²⁾. Auf Grund dieser Synthesen ergab es sich im Gegensatz zu früheren Anschauungen eindeutig, dass es sich bei den Polythionsäuren um Disulfonsäuren der Sulfane handelt. Sie sind also auch kettenförmig gebaut und tragen an den Enden jeweils eine HO_3S -Gruppe. Diese Ergebnisse führten zu einer gemeinschaftlichen Betrachtungsweise der drei Stoffklassen H_2S_x , $H_2S_xO_3$ und $H_2S_xO_6$ ²³⁾ und brachten eine Erklärung für die schon lange bekannten Reaktionen der Sulfandisulfonsäuren mit Sulfit, Cyanid, Thiosulfat und Alkalien. Diese Reaktionen wurden als Verseifungsvorgänge gedeutet, bei denen die Schwefelketten schrittweise durch die nucleophilen Agenzien abgebaut werden.

Die so abgeleitete Hypothese vom stufenweisen Abbau von Schwefelketten mit den genannten Agenzien wurde von M. SCHMIDT und G. TALSKY ²⁴⁾ auch auf andere Verbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen übertragen, so besonders auf die Sulfane. Die Autoren konnten beweisen, dass die Sulfane tatsächlich nach folgendem, am Beispiel des Tetrasulfans aufgezeigten Schema mit wässriger Natriumsulfitlösung (auch Cyanidlösung u.a.) reagieren:



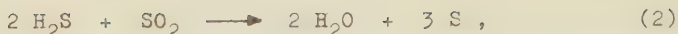
Daraus konnte eine elegante Analysenmethode für die Sulfane abgeleitet werden, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde und die an entsprechender Stelle noch ausführlich beschrieben wird (siehe Teil II). Ferner haben M. SCHMIDT und G. TALSKY die Abbaureaktion auch auf den elementaren Schwefel selbst übertragen ²⁴⁾ und festgestellt, dass sie unter Aufspaltung der S_8 -Ringe und nachfolgendem Abbau der intermediär entstehenden Oktasulfanmonosulfonsäure verläuft.

Für die Problemstellung dieser Arbeit ist noch wichtig zu erwähnen, dass Schwefel analog der zuletzt genannten Reaktion im alkalischen Medium auch in saurer Lösung mit schwefliger Säure reagiert, wie M. SCHMIDT und H. HEINRICH feststellten ²⁵⁾. Damit war die Möglichkeit des Abbaus von Schwefelketten auch in saurer Lösung aufgezeigt, sodass bei der hier zu untersuchenden Reaktion von Sulfanen mit wässriger schwefliger Säure ebenfalls an einen derartigen Mechanismus gedacht werden musste.

2) Reaktion von Sulfanen mit schwefliger Säure

Von dem Verhalten der einzelnen Glieder der homologen Reihe der Sulfane H_2S_x ($x = 1, 2, 3...$) gegenüber SO_2 bzw. schwefliger Säure ist bis jetzt nur die Reaktion des Monosulfans untersucht worden. Die Reaktionen der übrigen Sulfane sind in der Literatur bis jetzt noch nicht beschrieben. Da diese Reaktionen in der vorliegenden Arbeit untersucht und mit der Reaktion des Monosulfans verglichen werden sollen, erscheint es angebracht, zunächst diese lange bekannte Reaktion und ihren vermutlichen Mechanismus zu beschreiben.

In trockenem Zustand reagieren H_2S und SO_2 bis zu einer Temperatur von $400^\circ C$ nicht miteinander und zwar weder im gasförmigen noch im flüssigen Zustand. Dies wurde zuerst von F. CLUZEL schon 1812 beschrieben ²⁶⁾ und u.a. von W. BILTZ und M. BRÄUTIGAM 1927 erneut festgestellt ²⁷⁾. Bei Temperaturen über $400^\circ C$ erfolgt mit bestimmten Katalysatoren die Umsetzung nach der Gleichung



welche die Grundlage für den CLAUS-Prozess zur Gewinnung von Schwefel darstellt. Auch über die Reaktion in nichtwässrigen Lösungsmitteln wurde von mehreren Autoren berichtet, doch soll darauf hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur auf eine zusammenfassende Darstellung von M. GOEHRING verwiesen ²⁸⁾.

Bei der Reaktion von H_2S mit SO_2 in Wasser entsteht sowohl bei einem stöchiometrischen Umsatz nach Gl.(2) als auch bei einem Überschuss von H_2S hauptsächlich nur Schwefel als Reaktionsprodukt, wie schon E. H. RIESENFELD und G. W. FELD ²⁹⁾, sowie O. v. DEINES und H. GRASSMANN ³⁰⁾ feststellten. Liegt dagegen SO_2 im Überschuss vor, dann bilden sich neben viel Schwefel und geringen Mengen Thiosulfat beträchtliche Mengen an Polythionsäuren $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, was als erster H. WACKENRODER schon im Jahre 1846 ausführlich untersuchte ^{31, 32)}. Im Anschluss daran wurde in einer Fülle von Arbeiten die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit überschüssiger schwefliger Säure immer wieder untersucht. Als die wesentlichsten seien einige der Arbeiten von H. BASSET ³³⁾, H. DEBUS ³⁴⁾, O. v. DEINES ³⁰⁾, F. FOERSTER ^{35, 36)}, E. HEINZE ³⁷⁾, J. JANICKIS ³⁸⁾, E. H. RIESENFELD ^{29, 39)}, H. STAMM ⁴⁰⁾ und ihren Mitarbeitern erwähnt.

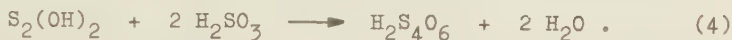
Über die Bildungsweise der Polythionsäuren bei der genannten Reaktion wurden viele Hypothesen aufgestellt. Die meisten Autoren nahmen an, dass die Umsetzung über eine besonders reaktionsfähige Zwischenstufe verläuft. So gaben z.B. F. FOERSTER und Mitarbeiter ^{35, 36, 41, 42, 43)} sowie E. H. RIESENFELD und Mitarbeiter ^{29, 39)} und auch O. v. DEINES und H. GRASSMANN ³⁰⁾ H_2SO_2 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ als Zwischenprodukte an, während E. HEINZE ³⁷⁾ und J. I. SILBERMANN ^{45, 46)} H_2SO als Zwischenprodukt formulierten.

H. STAMM und M. GOEHRING glaubten dann nachweisen zu können, dass das fragliche Zwischenprodukt oxydierende Eigenschaften aufweise ^{40, 46, 47)}. Auf Grund ihrer Arbeiten über die Umsetzung von Schwefelhalogeniden mit Sulfit und Thiosulfat,

wobei ebenfalls Polythionsäuren gebildet werden, kamen dann dieselben Autoren im Jahre 1945 zur Formulierung eines ersten übersichtlichen Reaktionsschemas ^{28, 48}). Dabei nahmen sie die thioschweflige Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ als erstes Zwischenprodukt der Reaktion an. Die Bildung von Polythionsäuren in der WACKENRODERschen Flüssigkeit deuteten sie durch folgende Einzelreaktionen:



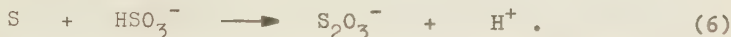
Das primär entstehende $\text{S}_2(\text{OH})_2$ sollte zunächst nach (4) mit H_2SO_3 zu Tetrathionsäure kondensieren:



Andererseits sollte sich $\text{S}_2(\text{OH})_2$ mit H_2S zu Schwefel umsetzen:



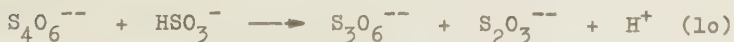
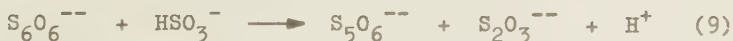
Der Schwefel kann mit dem vorhandenen Hydrogensulfition teilweise Thiosulfationen bilden:



Die Bildung von Hexathionsäure in der sauren Lösung wäre sodann durch Umsetzung von $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ und $\text{S}_2(\text{OH})_2$ zu erklären:

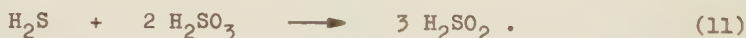


Danach wären Tetrathionsäure und Hexathionsäure die in der WACKENRODERschen Flüssigkeit primär auftretenden Polythionsäuren. Pentathionat könnte erst durch den Zerfall von Hexathionat nach Gl.(8) bzw. durch Sulfitabbau des Hexathionats nach Gl.(9) entstehen und ebenso Trithionsäure aus primär vorliegendem Tetrathionat nach Gl.(10):



Einen Einwand gegen diese Formulierung brachten Untersuchungen der Reaktion mit dem radioaktiven Schwefelisotop ^{35}S von H. B. v. d. HEIJDE und A. W. T. ATEN ⁴⁹⁾ im Jahre 1953, die zeigten, dass 2/3 des bei der Reaktion gebildeten Schwefels vom H_2S und 1/3 vom SO_2 stammen. Dies bedeutet aber, dass kein merklicher Isotopenaustausch zwischen H_2S und SO_2 stattfindet und das angenommene symmetrische Zwischenprodukt nicht im Gleichgewicht mit den Ausgangsstoffen stehen kann.

Einen weiteren Reaktionsmechanismus gaben 1959 E. BLASIUS und W. BURMEISTER an ⁵⁰⁾. Sie führten ebenfalls Untersuchungen mit ^{35}S durch, wobei sie wechselweise H_2S und SO_2 markierten und die Reaktion dann mit Hilfe der Radiopapierchromatographie verfolgten. Mit dieser Methode fanden die Autoren Trithionsäure als erstes Reaktionsprodukt und nahmen Sulfoxylsäure als erstes Zwischenprodukt bei der Reaktion an:



Diese Sulfoxylsäure soll sich daraufhin mit schwefliger Säure zu Trithionsäure umsetzen nach der Gleichung



welche dann in einem Verseifungsvorgang durch H_2S zu Thioschwefelsäure gespalten wird:



Diese Thioschwefelsäure reagiert dann bei Erreichung bestimmter Konzentrationsverhältnisse mit Trithionsäure nach



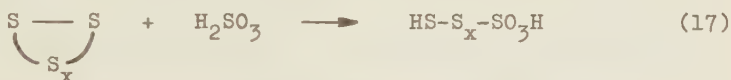
unter Bildung von Tetrathionsäure, welche sich darauf in analoger Weise mit Thioschwefelsäure zu Pentathionsäure umsetzt:



Diese reagiert dann unter bestimmten Bedingungen ihrerseits weiter mit Thioschwefelsäure zu Hexathionsäure:

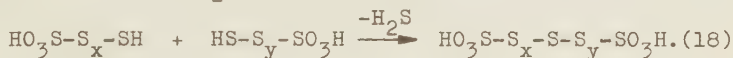


Durch die bereits erwähnten Versuche über die Reaktion von wässriger schwefliger Säure mit elementarem Schwefel kamen M. SCHMIDT und H. HEINRICH ⁵¹⁾ zu einer neuen Hypothese. Sie nahmen an, dass zunächst der Schwefelwasserstoff von Schwefeldioxid zu Schwefel oxydiert wird, der dabei in feinsten Verteilung anfällt und mit der überschüssigen schwefligen Säure in Form eines Sulfitabbaus in saurer Lösung sofort zu Sulfanmonosulfonsäuren weiterreagiert, welche danach das Schlüsselprodukt für die Bildung der Polythionsäuren darstellen. Ihre Kettenlänge hängt von der Molekülgrösse des vorliegenden Schwefels ab (S_6 oder S_8):



Diese Sulfanmonosulfonsäuren zerfallen dauernd und werden gleichzeitig neu gebildet und liegen im Gleichgewicht neben S und SO_2 vor. Nach drei Reaktionswegen können sie in Polythionsäuren übergehen:

1. Kondensation unter H_2S -Abspaltung nach



2. Komproportionierung nach



3. Oxydation durch Sauerstoff nach



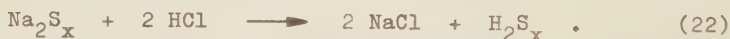
Die auf diese Art gebildeten Polythionsäuren können nun weiterreagieren mit schwefliger Säure, wobei sie zu $H_2S_2O_3$ und niedrigeren Säuren gespalten werden nach der allgemeinen Gleichung



wodurch dann die Vielfalt der in der WACKENRODERSchen Flüssigkeit auftretenden Produkte erklärlich wäre. Die eben dargestellte Übersicht gibt kurz den derzeitigen Kenntnisstand über diese unübersichtliche und komplizierte Reaktion an.

II. Darstellung und Analyse der Sulfane

Die bei den Umsetzungen verwendeten reinen Sulfane H_2S_2 und H_2S_3 wurden durch Crackdestillation aus rohem Polysulfan H_2S_x nach dem Verfahren von F. FEHÉR und M. BAUDLER ⁷⁾ dargestellt. Das Polysulfan wurde durch Saurezersetzung wässriger Natriumpolysulfidlösungen gewonnen, indem man diese langsam zu auf -20°C gekühlter konzentrierter Salzsäure unter kräftigem Rühren zutropfen lässt:

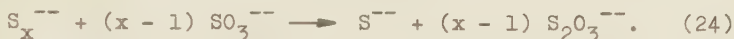


Das dabei entstehende Rohöl, eine gelb gefärbte ölige Flüssigkeit, hat nach Untersuchungen von F. FEHÉR die Zusammensetzung H_2S_x mit $x = 4,6$ bis $6,3$. Auch wenn die Polysulfidlösung einen viel geringeren Schwefelgehalt aufweist, entsteht ein Rohöl mit einem x -Wert von über $4,5$, wobei beim ansäuern entsprechend viel H_2S entweicht. Durch die bereits erwähnten RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen (s.S. 3) stellte F. FEHÉR fest, dass das Rohöl nie Disulfan und Trisulfan enthält, sondern nur H_2S_4 , H_2S_5 und H_2S_6 . Die bei der Crackung von Rohöl annähernd rein anfallenden Sulfane H_2S_2 (Kp. = $74,5^\circ \text{C}$) und H_2S_3 (Kp. = 170°C) wurden entweder direkt in die Reaktionen eingesetzt oder in wasserfreiem Diäthyläther gelöst und diesen Lösungen zur Stabilisierung etwas trockene ätherische Salzsäure zugesetzt (Versuche 1 und 2). Die ätherischen Lösungen wurden bei -78° aufbewahrt und nur jeweils vor dem Öffnen zum Pipettieren auf Zimmertemperatur erwärmt, um Einkondensieren von Feuchtigkeit zu vermeiden. Der Gehalt dieser Lösungen an Sulfanen wurde durch Titration mit $0,1 \text{ n}$ Jodlösung in bicarbonatalkalischem Medium bestimmt (Versuch 3) nach der Gleichung

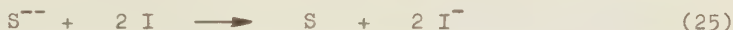


Eine Möglichkeit zur genauen Bestimmung der Kettenlänge sowie des Gehaltes an H_2S gibt der bereits auf Seite 4 schematisch dargestellte Sulfitabbau von M. SCHMIDT und G. TALSKY ²⁴⁾.

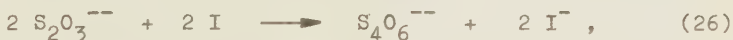
Gibt man eine ätherische Sulfanlösung zu einem Überschuss wässriger Natriumsulfitlösung, so verläuft der Sulfitabbau der Sulfane sehr rasch unter Bildung von Sulfid und Thiosulfat nach der allgemeinen Gleichung



Nach kurzer Zeit kann man durch Zugabe von Cadmiumcarbonat das gebildete Sulfid ausfällen. Der Niederschlag (CdS und überschüssiges CdCO_3) wird abfiltriert und das Sulfid im Niederschlag durch Titration mit Jodlösung bestimmt. Im Filtrat wird überschüssiges Sulfit mit Formalin gebunden und das während des Sulfitabbaus entstandene Thiosulfat direkt mit Jod titriert (Versuch 4). Aus dem Verhältnis von gebildetem Sulfid zu Thiosulfat kann man auf die Kettenlänge des Sulfans schliessen. Da für die Titration von 1 Mol Cadmiumsulfid nach



zwei Äquivalente Jod, für die Titration von 1 Mol Thiosulfat aber nur ein Äquivalent Jod verbraucht wird:



bedeuten die experimentell gefundenen Verhältnisse des Jodverbrauchs für die Titration des CdS und des $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, dass beim Sulfitabbau der Sulfane pro 1 Mol reines Disulfan 1 Mol Sulfid und 1 Mol Thiosulfat, pro Mol Trisulfan 1 Mol Sulfid und 2 Mol Thiosulfat gebildet werden usw.. Aus dazwischenliegenden Werten lässt sich ohne weiteres die durchschnittliche Kettenlänge der vorliegenden Mischung berechnen, wie bei Versuch 4 angegeben ist. Entsteht weniger als 1 Mol Thiosulfat pro Mol Sulfid, so liegt (im Falle des Disulfans) auch freies H_2S in der Lösung vor. Bei allen Bestimmungen ist wesentlich, dass die Titrationskolben sofort nach dem Pipettieren mit Gummi- oder Schliffstopfen gut verschlossen werden und bis zur völligen

Ausfällung des Sulfids als CdS verschlossen bleiben. Die Werte für Sulfid liegen sonst viel zu niedrig. Ferner ist wichtig, dass man die Sulfane ganz langsam in die Sulfitlösung eintröpfelt, da sie sich sonst zersetzen, bevor sie abgebaut werden. Der bei der Zersetzung frei werdende Schwefel wird von der Sulfitlösung dann nicht mehr angegriffen und geht der Bestimmung verloren.

III. Untersuchung des Verhaltens von Sulfanen gegenüber wässriger schwefliger Säure

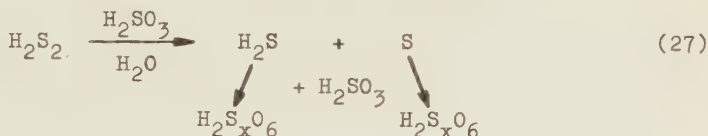
1) Allgemeines und theoretisch denkbare Reaktionen

Wie bereits im Teil I ausführlich dargestellt wurde, ist die Reaktion des Monosulfans H_2S mit schwefliger Säure schon genauestens untersucht worden. Sie führt bei einem Überschuss an schwefliger Säure zur Bildung der WACKENRODERSchen Flüssigkeit. Andererseits ergaben die ebenfalls erwähnten Untersuchungen über die kettenförmigen höheren Sulfane, dass sie von nucleophilen Reagentien unter schrittweiser Verkürzung der Kette abgebaut werden. Schliesslich ist durch die ebenfalls beschriebenen Untersuchungen von M. SCHMIDT und H. HEINRICH bekannt geworden, dass auch wässrige schweflige Säure einen nucleophilen Charakter gegenüber kettenförmigen Schwefelverbindungen zeigen muss, da sie auch in saurer Lösung Abbaureaktionen bewirkt, sogar am elementaren Schwefel selbst.

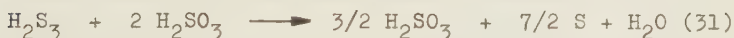
Die Reaktion von Sulfanen ($x > 1$) mit wässriger schwefliger Säure erschien aus verschiedenen Gründen interessant, da unterschiedliche Reaktionstypen theoretisch möglich sind und die tatsächlich ablaufenden Reaktionen es erlauben sollten, rückwirkend auch Aussagen über die vorher genannten Reaktionen zu ermöglichen. Theoretisch wären bei der Reaktion von Sulfanen mit schwefliger Säure folgende Reaktionswege denkbar:

a) Die Beständigkeit der Sulfane in wässrigem Medium ist so gering, dass sie sofort bei Berührung mit der wässrigen

Phase in H_2S und Schwefel zerfallen. Der dabei gebildete Schwefelwasserstoff könnte dann sofort mit dem überschüssigen SO_2 weiterreagieren in Form einer normalen WACKENRODERSchen Reaktion. Dabei müsste in der Lösung etwa die doppelte Menge an Polythionsäuren gebildet werden, wie sie bei sonst gleichen Bedingungen mit Schwefelwasserstoff entstehen, wenn auch der beim Zerfall gebildete Schwefel in angegebener Weise mit der schwefligen Säure unter Polythionsäurebildung reagiert. Auch wenn dieser Schwefel in einer nicht mehr reaktionsfähigen Form anfällt, so ist aber doch auf jeden Fall eine der H_2S -Menge entsprechende Polythionsäuremenge zu erwarten:

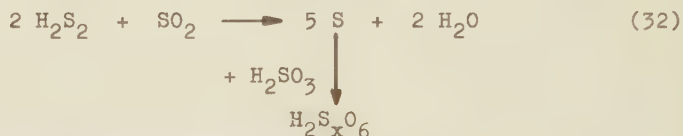


b) Das kettenförmig gebaute Sulfan wird von der wässrigen schwefligen Säure abgebaut nach Art der von M. SCHMIDT und G. TALSKY beschriebenen Abbaureaktionen. Dabei wäre z.B. für das Trisulfan folgendes Reaktionsschema denkbar:



Wie daraus ersichtlich ist, wäre als Endprodukt nur Schwefel und schweflige Säure zu finden, weil die entstehende Thio-schwefelsäure in dem sauren Medium unbeständig ist und wieder zerfällt. Wie die Summierung der obigen Reaktionsgleichungen zeigt, sollte pro Mol H_2S_3 genau ein halbes Mol H_2SO_3 verbraucht werden. Dabei sollte jedoch bei einem solchen Mechanismus im Gegensatz zu einer reinen Redoxreaktion die Thio-schwefelsäure zwischendurch nachzuweisen sein.

c) Das eingesetzte Sulfan reagiert mit wässriger schwefliger Säure unter momentaner Redoxreaktion. Der dabei entstehende fein verteilte Schwefel könnte dann mit der schwefligen Säure weiterreagieren über Sulfanmonosulfonsäuren zu Polythionsäuren etwa nach folgendem Schema (für Disulfan):



d) Das eingesetzte Sulfan reagiert vor seinem Zerfall mit dem SO_2 in einer der WACKENRODERSchen analogen Reaktion, etwa über ein Zwischenprodukt $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_2$ (um z.B. einen Vergleich mit dem von M. GOEHRING angegebenen Mechanismus zu nehmen; vgl.S.7), wobei sich je nach dem tatsächlichen Mechanismus die Menge und die Kettenlänge der entstehenden Polythionsäuren verändern müsste.

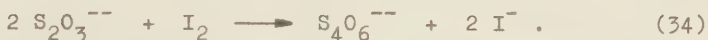
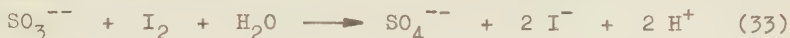
Das Ergebnis der Untersuchungen über die tatsächlich ablaufende Reaktion der Sulfane mit wässriger schwefliger Säure sollte es ermöglichen, im Vergleich mit den postulierten verschiedenen Reaktionswegen Aussagen zu machen über die Möglichkeit des nucleophilen Abbaus von Schwefelketten, insbesondere von Sulfanen, in saurem Medium, ferner über die Möglichkeit der Bildung höherer Polythionsäuren bei der Umsetzung von Sulfanen mit schwefliger Säure sowie über den immer noch umstrittenen Mechanismus der eigentlichen WACKENRODERSchen Reaktion.

2) Verfahren zur analytischen Behandlung der Reaktion

Bei den zu untersuchenden Umsetzungen war nach dem bisher Gesagten mit der Bildung von Polythionsäuren zu rechnen. Diese sollten neben überschüssiger schwefliger Säure und evtl. neben Thiosulfat auftreten. Zur quantitativen analytischen Untersuchung derartiger Reaktionsgemische wurden die in den Jahren

1922 bis 1927 von A. KURTENACKER und Mitarbeitern ausgearbeiteten 49, 50, 51, 52), äusserst eleganten Analysenverfahren angewendet, die kurz beschrieben seien.

Eine Bestimmung der schwefligen Säure und des Thiosulfats neben den Polythionsäuren ist durch direkte Jodtitration möglich, da die Polythionsäuren mit Jod nicht reagieren. Die beiden Stoffe werden dabei zu Sulfat bzw. Tetrathionat oxydiert:



Man bestimmt zunächst die Summe von Sulfit und Thiosulfat durch eine gemeinsame Titration mit Jod und anschliessend das Thiosulfat allein, indem man das Sulfit mit Formalin bindet.

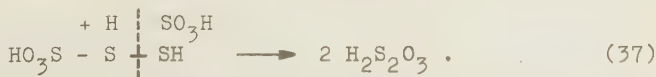
Die Bestimmung der Polythionsäuren selbst erfolgt mit Hilfe verschiedener Abbaumethoden, die bereits auf Seite 4 angedeutet wurden. Die Polythionsäuren mit mehr als drei Schwefelatomen werden in alkalischer Lösung durch Alkalisulfit nach folgender allgemeinen Gleichung zu Trithionat und Thiosulfat abgebaut:



Dieser Sulfitabbau wurde von M. SCHMIDT²³⁾ als eine Art Verseifungsvorgang gedeutet, bei dem in erster Stufe durch eine Spaltung der Polythionatkette zwischen dem 2. und 3. Schwefelatom jeweils Trithionsäure und eine Sulfanmonosulfonsäure entstehen, so z.B. für das Pentathionat:

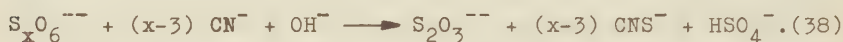


In weiteren Stufen wird dann die Sulfanmonosulfonsäure von Sulfit weiter zum Endglied Thiosulfat abgebaut:



Ebenso werden die Polythionsäuren mit mehr als drei Schwefel-

atomen in wässriger Lösung durch Zusatz von Alkalicyanid rasch und quantitativ im Sinne der folgenden allgemeinen Gleichung abgebaut:



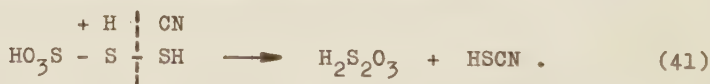
Nach M. SCHMIDT erfolgt auch hier als erster Schritt eine Spaltung der Schwefelkette und zwar der Schwefelatome 1 und 2, wobei primär $CNSO_3H$ entsteht sowie eine Sulfanmonosulfonsäure $H_2S_xO_3$, so z.B. für die Tetrathionsäure:



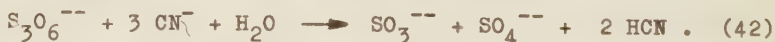
während das $CNSO_3H$ sofort zerfällt nach



wird die Sulfanmonosulfonsäure weiter abgebaut:

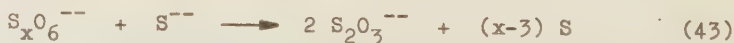


Trithionsäure reagiert ebenfalls, wenn auch unvollständig, mit Cyanid, wobei jedoch nicht Thiosulfat, sondern Sulfit entsteht:



Dieses Sulfit muss durch Zusatz von Formalin gebunden werden.

Soll eine Bestimmung der Trithionsäure durchgeführt werden, so ist noch ein Abbau mit Natriumsulfidlösung vorzunehmen, der nach der allgemeinen Gleichung



verläuft, wobei auch die Trithionsäure quantitativ zu Thiosulfat abgebaut wird.

Die praktische Durchführung einer derartigen Analyse ist im Versuchsteil genau angegeben (Versuch 5). Für die einzelnen Reaktionen ergibt sich dabei ein Jodverbrauch von a ml n/10 Jodlösung für die Jodtitration ohne Formalin, b ml n/10

Jodlösung für die Jodtitration mit Formalin, c ml n/10 Jodlösung für den Sulfitabbau, d ml n/10 Jodlösung für den Cyanidabbau und e ml n/10 Jodlösung für den Sulfidabbau. Die bei den Abbaureaktionen gefundenen ml n/10 Jodlösung geben jeweils die Anzahl der gebildeten 1/10 Millimole Thiosulfat an. Zur Berechnung des Gemisches ergibt sich aus den obigen Gleichungen folgendes:

$$\text{Millimole Thiosulfat} = \frac{b}{10} \quad (44)$$

$$\text{Millimole Sulfit} = \frac{a - b}{20} \quad (45)$$

$$\text{Millimole Trithionat} = \frac{e - 2d}{20} \quad (46)$$

In Abwesenheit von Hexathionat:

$$\text{Millimole Tetrathionat} = \frac{2d - c}{10} \quad (47)$$

$$\text{Millimole Pentathionat} = \frac{c - d - (b/2)}{10} \quad (48)$$

In Abwesenheit von Tetrathionat:

$$\text{Millimole Pentathionat} = \frac{3d - c - (b/2)}{10} \quad (49)$$

$$\text{Millimole Hexathionat} = \frac{c - 2d}{10} \quad (50)$$

Eine Berechnung von Hexathionsäure ist also nur bei Abwesenheit von Tetrathionsäure möglich. Nach der beschriebenen KURTENACKER-Methode ist also eine gleichzeitige getrennte Erfassung aller auftretenden Polythionsäuren, besonders auch solcher mit höherer Kettenlänge, nicht möglich. Es lässt sich also mit den angegebenen Formeln nicht gleichzeitig Tetra-, Penta- und Hexathionsäure berechnen. Der Gehalt an höheren Polythionsäuren wird überhaupt nicht erfasst, d.h. vielmehr deren Millimolzahlen verschwinden in den Werten für Tetra- bzw. Pentathionat, da natürlich auch diese Polythionsäuren abgebaut werden.

In der vorliegenden Arbeit erschien es jedoch weniger wichtig, genau die Mengenverhältnisse der einzelnen Polythionsäuren zu ermitteln, als vielmehr ein Gesamtmass anzugeben, um ihre Bildung prozentual berechnen zu können. Zu diesem Zweck wurden zwei weitere geeignete Berechnungsformeln abgeleitet, nach deren Ergebnis die Polythionsäuremengen im folgenden hauptsächlich angegeben wurden. So ist eine prozentuale Angabe der bei einer Reaktion entstandenen Mengen an Polythionsäuren möglich, indem man die Milliatome Schwefel, die in allen entstandenen Polythionsäuren enthalten sind, mit dem Schwefelgehalt (ebenfalls in Milliatomen Schwefel) einer oder aller eingesetzten Schwefelverbindungen in Beziehung setzt.

Die Menge Milliatome Schwefel aller Polythionsäuren (mit Ausnahme der Trithionsäure, die aus dem Sulfidabbau gesondert zu berechnen ist) errechnet sich nach folgender Formel:

$$m_{\text{Atom S}} = \frac{3d + c - (5/2 b)}{10} \quad (51)$$

Die Ableitung dieser Formel versteht sich leicht aus der Überlegung, dass einerseits für jedes Milliatom Kettenschwefel, das über die Zahl 3 hinaus in einer Kette vorliegt, ein mMol $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ gebildet wird (vgl. Gl. 35), sowie dass andererseits die mAtome Kettenschwefel, die durch den Sulfitabbau nicht erfasst werden, durch den 3-fachen d-Wert (Cyanidabbau) angegeben werden. Bei Anwesenheit von Thiosulfat muss dabei vom c-Wert noch b, vom d-Wert jeweils b/2 abgezogen werden (weil beim Cyanidabbau aus 1 Mol Thiosulfat zunächst 1/2 Mol Tetrathionat entsteht, das dann beim Abbau 1/2 Mol Thiosulfat liefert), sodass insgesamt 5/2 b subtrahiert werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit, die Polythionsäuremenge prozentual zu berechnen, liefert der Cyanidabbau allein. Bei ihm entsteht pro Mol Polythionsäure $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ohne Rücksicht auf die Kettenlänge x ein Mol Thiosulfat (Trithionsäure wird allerdings auch hier nicht erfasst und ist wiederum gesondert zu

berechnen). Auch hier ist wieder eventuell vorhandenes Thio-sulfat in geeigneter Weise abzuziehen. Somit ergibt sich:

$$\text{mMol H}_2\text{S}_x\text{O}_6 = \frac{d - (b/2)}{10} \quad (52)$$

Damit kann man den Prozentsatz an mMol $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ entweder in Bezug auf die mMol-Menge des eingesetzten Sulfans oder in Bezug auf die Summe der mMol-Mengen an Sulfan und Schwefeldioxid berechnen.

3) Versuche über das Verhalten reiner Sulfane ohne Lösungsmittel gegenüber wässriger schwefliger Säure

Es sollte zunächst versucht werden, frisch destillierte definierte Sulfane unter kräftigem Rühren zu wässriger schwefliger Säure langsam zutropfen zu lassen und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte zu analysieren. Um Vergleiche mit der Reaktion des Monosulfans anstellen zu können, war es dabei zuerst erforderlich, die Umsetzung von H_2S mit schwefliger Säure unter den Bedingungen durchzuführen, die dann auch bei den höheren Sulfanen angewendet wurden. Die in der Literatur in grosser Zahl beschriebenen Arbeiten über diese erstere Reaktion (siehe Teil I, 2) geben zwar schon viele Versuchswerte über die Menge der dabei gebildeten Polythionsäuren an, lassen sich aber nicht direkt mit den Versuchen vergleichen, die hier mit den höheren Sulfanen durchgeführt werden sollten. Diese Arbeiten wurden nämlich einerseits schon vor Bekanntwerden der KURTENACKERschen Analysenmethode durchgeführt und zeigen deshalb keine sicheren Angaben über Art und Menge der entstehenden Produkte. Andererseits sind die meisten späteren Arbeiten in einer komplizierteren Arbeitsweise durch Dosierung der Gase mittels Volumenmessung durchgeführt worden oder aber unter anderen Bedingungen, wie p_H -Wert und Molverhältnissen, als sie hier interessant sind.

Bei den Versuchen 6 und 7 wurde also zunächst die Reaktion von H_2S mit SO_2 so durchgeführt, dass sich die Ergebnisse beim Einsetzen von H_2S_x an Stelle von H_2S als Vergleichsergebnisse mit Sicherheit verwenden lassen. Ebenso wurde die Reaktion von Natriumsulfid und Natriumsulfit bei gleichzeitigem Einfließenlassen in 2 n HCl als Vergleichsreaktion herangezogen, um dann an Stelle von Na_2S auch Na_2S_x einsetzen zu können (Versuche 8 und 9). Alle Versuche zeigten nach Untersuchung mittels der Analysenmethode von A. KURTENACKER durchwegs einen Gehalt von etwa 25 - 30 % Polythionsäuren (d.h. % S aller Polythionsäuren bezogen auf die Menge des eingesetzten Schwefels).

Beim Zutropfenlassen der berechneten Menge reinen, frisch destillierten Disulfans H_2S_2 (mit Hilfe einer mit conc. HCl ausgekochten graduierten 1 ml-Pipette ist die Dosierung ohne Zersetzung des Sulfans gut möglich) zu wässriger schwefliger Säure im Molverhältnis 1 : 3 (Überschuss SO_2) wurde beobachtet, dass das H_2S_2 etwa 1 Min. unzersetzt als kleine ölige Tropfen in der Lösung blieb und dann langsam eine leichte Trübung auftrat. 10 Minuten nach Beendigung des Zutropfens war das Öl verschwunden und die Lösung milchig-trüb geworden. Die Analysen zeigten, dass etwa $1/3$ des Sulfits umgesetzt war und zwar hauptsächlich zu Schwefel. Es wurde maximal nur etwa 1 % des Schwefels als Tetrathionat gefunden und in geringer Menge etwas Polysulfan (Versuch 10).

Es ist also ein ganz deutlicher Unterschied im Verhalten des H_2S_2 gegenüber der Reaktionsweise des H_2S zu beobachten, wo selbst bei dem geringen SO_2 -Überschuss von nur 2 : 1 eine grössere Polythionsäuremenge entstanden war (vgl. Versuche 6 und 7). Bei einem Molverhältnis von 1 : 1 verlief die Reaktion ähnlich. Dabei wurde das eingesetzte SO_2 jedoch nicht vollständig verbraucht, wie nach Versuch 10 zu erwarten wäre, sondern nur etwa zu $2/3$, da die Polysulfanbildung als Konkurrenzreaktion stärker auftrat. Polythionsäuren wurden hier praktisch nicht gefunden (Versuch 11). Bei einem Molverhältnis von 5 : 1 bildete sich im Gegensatz zu den bisherigen

Versuchen kein Rohöl (Versuch 12). Tetrathionat und Thiosulfat entstanden wieder zu je etwa 1 %, also ebenfalls in unbedeutenden Mengen. Vergleicht man die Versuche 10 bis 12 miteinander, so ist ersichtlich, dass bei genügendem SO_2 -Überschuss das gesamte Disulfan unter Schwefelbildung reagiert, während sich bei SO_2 -Mangel als Konkurrenzreaktion die Polysulfanbildung durchsetzt. Die genauen Versuchsergebnisse sind im Versuchsteil angegeben. Setzt man H_2S_2 im Überschuss ein (Molverhältnis 2 : 1), so ist ebenfalls milchige Trübung und Rohölab-scheidung zu beobachten. Nach 20 Min. ist das Sulfit verschwunden. Polythionsäuren wurden nicht gefunden. Die einzigen Reaktionsprodukte waren wieder H_2S_x und Schwefel (Versuch 13).

Eine zusammenfassende Betrachtung dieser Versuche gibt Tabelle 1. Dabei ist ein direkter Vergleich der vier Versuche insofern möglich, als sie alle mit derselben Menge (10 mmol) H_2S_2 durchgeführt wurden.

Versuch	Molverh. $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S}_2$	Milliatome Schwefel		
		Schwefel	$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$	H_2S_x
10	3 : 1	27,8	0,8	2,93
11	1 : 1	15,2	0,36	11,05
12	5 : 1	29,1	0,03	0,00
13	1 : 2	11,3	0,15	13,20

Tabelle 1

In Abb. 1 sind die Verhältnisse graphisch aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass bei SO_2 -Mangel das Sulfan nicht etwa zerfällt, sondern sich mit dem entstehenden Schwefel teilweise umsetzt unter Bildung von stabilem Polysulfan. Die grosse Tendenz zur Bildung des in wässrigem Medium sehr stabilen Polysulfans wird hier besonders deutlich. In salzsaurer Lösung ist das Sulfan noch beständiger und die Rohölbildung noch mehr begünstigt, wie der folgende Versuch zeigt.

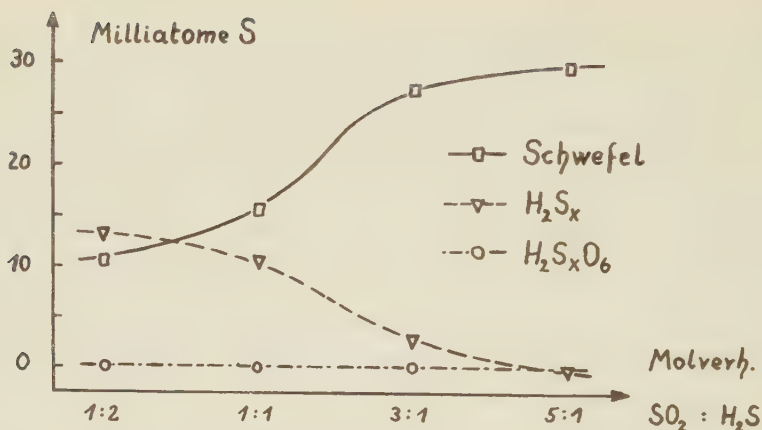


Abb. 1

Tropft man Disulfan in eine Mischung von 2 n HCl und schwefliger Säure (der SO_2 -Verlust wurde dabei in einem Blindversuch bestimmt, er ist geringfügig), so wird die Lösung erst grünlich gelb und bald tritt eine weisse milchige Trübung auf. Nach einiger Zeit jedoch verschwindet diese Schwefeltrübung wieder und es bleibt neben Wasser nur Rohöl zurück. Auch in Gegenwart von HCl bilden sich keine Polythionsäuren bei der Reaktion zwischen H_2S_2 und schwefliger Säure (Versuch 14).

Auch bei Verwendung eines sehr hochtourigen Rührers, der eine weitgehende Homogenisierung wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfans in der wässrigen Phase herbeiführen sollte, wurden keine Polythionsäuren gefunden (Versuch 15). Die Verwendung von Trisulfan an Stelle von Disulfan brachte annähernd dieselben Ergebnisse (Versuch 16). Auch beim Einfließenlassen von Natriumsulfitlösung und Natriumpolysulfidlösung in 2 n HCl wurde im Gegensatz zur Verwendung von Natriummonosulfidlösung (siehe oben) wieder hauptsächlich nur Schwefel neben etwas Rohöl gefunden, jedoch praktisch keine Polythionsäuren (Versuch 17). Dasselbe war der Fall bei der Umsetzung von schwefliger Säure mit Natriumpolysulfidlösung ohne HCl-Zusatz, wobei allerdings schon in beträchtlicher Menge Thiosulfat beobachtet wurde, da sich in diesem p_H -Bereich schon merklich der Sulfitabbau durchsetzt (Versuch 18).

4) Zusammenfassung 1

Die bisherigen Versuche zeigen folgendes:

1) Bei den Umsetzungen von wässriger schwefliger Säure mit H_2S_2 und H_2S_3 , sowie bei den Umsetzungen von Natriumsulfitlösung (in salzsaurem Medium) oder schwefliger Säure mit Natriumpolysulfidlösung bilden sich praktisch keine Polythionsäuren. Die Reaktionen wurden bei verschiedenen Molverhältnissen und p_H -Werten durchgeführt. Durch Vergleichsreaktionen wurde festgestellt, dass unter den gleichen Bedingungen bei Einwirkung von H_2S bzw. Na_2S an Stelle der höherkettigen Verbindungen beträchtliche Mengen an Polythionsäuren gebildet werden und die verwendeten Analysenmethoden auch geeignet sind, diese quantitativ zu erfassen.

2) Hauptreaktionsprodukte der Reaktion von H_2S_2 und H_2S_3 mit wässriger schwefliger Säure sind nur Schwefel und Polysulfane H_2S_x , deren Mengenverhältnisse stark vom angewendeten Molverhältnis abhängen. So entsteht bei einem Molverhältnis von $\text{H}_2\text{S}_2 : \text{SO}_2 = 1 : 5$ kein Rohöl mehr, während sich umso mehr H_2S_x bildet, je weniger SO_2 angewendet wird.

3) Das Verhältnis der entstehenden Mengen von Schwefel und Rohöl hängt nicht nur vom Molverhältnis der Ausgangsstoffe, sondern auch vom p_H -Wert der Lösung ab. Bei einem p_H -Wert, der etwa 2 n HCl entspricht, ist sowohl bei Reaktion der freien Säuren (H_2S_2 und H_2S_3 bzw. H_2SO_3) als auch beim Einsetzen der Natriumsalze, aus denen diese Säuren sofort freigesetzt werden, das Endprodukt der Reaktion nur überschüssiges SO_2 sowie H_2S_x . Freier Schwefel tritt dabei nur intermediär auf, ist aber am Ende der Reaktion (spätestens nach 60 Min.) wieder verschwunden. Bei einem p_H -Wert, der nur durch die vorgelegte schweflige Säure bedingt ist, reagieren H_2S_2 und H_2S_3 bei einem Molverhältnis 3 : 1 hauptsächlich zu Schwefel. Polythionsäuren entstehen nur in verschwindenden Mengen (etwa 1 %). Bei der Reaktion von Natriumpolysulfidlösung mit schwefliger Säure, bei der wegen der alkalischen Reaktion der Na_2S_x -Lösung der p_H -Wert noch ansteigt (bei den angewendeten Konzentrationen

etwa auf 6 bis 7), entsteht praktisch kein Rohöl, dafür aber neben Schwefel jetzt Thiosulfat, weil in diesem p_H -Bereich der Sulfitabbau vorzuherrschen beginnt.

4) Die Versuche zeigten eindeutig, dass ein Zerfall der Sulfane zu H_2S und Schwefel und eine Weiterreaktion des entstandenen H_2S mit SO_2 nicht erfolgt, sondern dass je nach den Bedingungen eine direkte Redoxreaktion zwischen H_2S_2 und SO_2 einerseits, sowie eine Reaktion des H_2S_2 mit Schwefel zu dem in wässrigem Medium relativ stabilen Polysulfan andererseits miteinander konkurrieren.

5) Umsetzung ätherischer Sulfanlösungen mit wässriger schwefliger Säure

a) Vergleichsweise Umsetzung ätherischer Mono- Di- und Trisulfanlösungen

Bei den bisher beschriebenen Versuchen waren reine Sulfane mit wässriger schwefliger Säure zur Reaktion gebracht worden. Wegen der schlechten Löslichkeit dieser Sulfane in Wasser waren alle Reaktionen Zweiphasenreaktionen, obwohl durch kräftiges Rühren eine weitgehende Verteilung der Sulfane erreicht wurde. Da ausserdem ein Vergleich der Reaktionen von H_2S einerseits und H_2S_x andererseits mit wässriger schwefliger Säure nur so möglich war, dass man den Schwefelwasserstoff in Form einer Lösung in die Reaktion einsetzte, während die höheren Sulfane ohne Lösungsmittel zugetropft wurden, so lag doch ein gewisser Unterschied in den Reaktionsbedingungen vor. Die beobachtete Tatsache, dass bei der Reaktion der Sulfane H_2S_2 und H_2S_3 im Gegensatz zur Reaktion des H_2S keine Polythionsäuren in wesentlicher Menge entstehen, kann nur dann zwingend gewertet werden in Hinblick auf den Mechanismus der erstgenannten Reaktionen als auch auf die Vorgänge in der WACKENRODERschen Flüssigkeit, wenn man auch noch die zu vergleichenden Stoffe in demselben Lösungsmittel löst und möglichst ein völlig homogenes Medium bei der Reaktion einstellt.

Als Lösungsmittel wurde trockener Diäthyläther verwendet, in dem alle eingesetzten Sulfane gut löslich sind. Die Löslichkeit des Äthers in Wasser ist auch gross genug, dass bei den meisten Reaktionen eine weitgehende Homogenisierung erreicht war. Zunächst wurde wiederum zum Vergleich eine ätherische H_2S -Lösung mit schwefliger Säure in geeigneter Weise zur Reaktion gebracht und die Reaktionsprodukte qualitativ und quantitativ untersucht. Die H_2S -Lösung wurde dabei zu überschüssiger schwefliger Säure (Molverhältnis $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S} = 3 : 1$) im Laufe von 20 Min. langsam unter ständigem Rühren zugetropft. Dabei wurde die Lösung zunächst milchig trüb und bei den meisten Versuchen konnte gegen Ende der Reaktion ein beginnendes Ausflocken des Schwefels beobachtet werden. Nachdem der Äther und die Hauptmenge des überschüssigen SO_2 abgesaugt waren, wurde der noch kolloid vorliegende Schwefel durch Zugabe von Lanthannitrat ausgeflockt und dann von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Im Filtrat konnten sowohl qualitativ durch die typischen Fällungsreaktionen mit Silbernitrat und Quecksilbernitrat als auch titrimetrisch (nach beschriebener Polythionatanalyse) beträchtliche Mengen an Polythionsäuren nachgewiesen werden (Versuche 19 bis 21). Die gefundenen Werte sind in einer übersichtlichen Tabelle im Vergleich mit den Werten der folgenden Versuche zusammengestellt (Tabelle 2). Bei diesen Versuchen ist nur die Gesamtmenge an $\text{mmol H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ angegeben, da der Anteil der einzelnen Polythionsäuren für die vergleichenden folgenden Versuche unwesentlich ist.

Unter genau den gleichen Versuchsbedingungen (Molverhältnis, Konzentration, Temperatur, Eintropfzeit und Versuchsdauer) wurde die Umsetzung von schwefliger Säure daraufhin mit ätherischer Disulfanlösung durchgeführt. Qualitativ wurde bei diesen Reaktionen beobachtet, dass sofort von Beginn des Zutropfens an eine kräftige Gelbfärbung der Lösung auftrat, die etwa noch bis 10 Min. nach Beendigung des Zutropfens anhielt. Es wurde festgestellt, dass die Lösung typische qualitative Reaktionen zeigt (besonders mit Bleiionen eine orangebraune Fällung), solange die gelbe Farbe und damit die ihr zugrunde liegende Zwischenverbindung vorliegt.

Vers.	mMol SO ₂	mMol H ₂ S	Gesamt- menge mAtom S	H ₂ S _x O ₆ mMol	mMol H ₂ S _x O ₆ pro mMol H ₂ S(x) in %	mAtom S aller H ₂ S _x O ₆	mAtom S aller H ₂ S _x O ₆ pro mAtom S $\sum H_2S(x) + SO_2$ in %
19	13,4	4,5	17,9	0,755	16,75	3,135	17,5
20	16,9	5,75	22,64	1,500	26,1	6,525	28,8
21	18,0	6,0	24,0	1,375	22,9	5,79	24,1
mMol H ₂ S ₂							
22	13,4	4,5	22,4	0,025	0,56	0,10	0,45
23	17,5	5,85	29,2	0,07	1,2	0,28	0,97
24	18,0	6,0	30,0	0,06	1,0	0,19	0,63
mMol H ₂ S ₃							
25	20,0	6,75	40,25	0,02	0,3	0,075	0,18
26	18,0	6,0	36,0	0,035	0,58	0,125	0,35
27	17,5	5,81	36,9	0,025	0,43	0,10	0,27

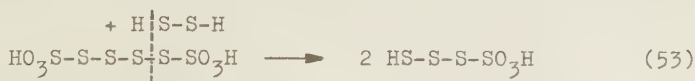
Tabelle 2

Eine quantitative Untersuchung der Reaktion, die genau wie bei den eben beschriebenen Umsetzungen mit H_2S vorgenommen wurde, zeigte deutlich, dass Polythionsäuren bei diesen Versuchen nur in sehr geringem Masse gebildet worden waren (Versuche 22 bis 24). Die gefundenen Werte sind im Vergleich zu denen der Versuche 19 bis 21 ebenfalls in Tabelle 2 angegeben.

Auch ätherische Trisulfanlösungen reagierten unter denselben Bedingungen ähnlich wie Disulfanlösungen nur unter Bildung von Spuren an Polythionsäuren (Versuche 25 bis 27). Auch die dabei gefundenen Werte sind in Tabelle 2 mit angeführt. Bei diesen Umsetzungen wurde genau wie beim Disulfan das Auftreten gelber, kurzzeitig beständiger Zwischenverbindungen mit den entsprechenden Reaktionen beobachtet.

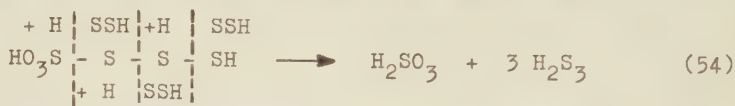
b) Umsetzung von Mischungen ätherischer Sulfanlösungen

Bevor Untersuchungen über die Natur der gelben Zwischenverbindungen vorgenommen wurden, sollten die im folgenden beschriebenen Versuche klären, warum Polythionsäuren als Reaktionsendprodukte in den Reaktionslösungen nur in Spuren auftreten. Dabei wurde zunächst daran gedacht, dass Polythionsäuren bei den genannten Reaktionen zwar zuerst entstehen, dann aber von neu zugesetztem Disulfan bzw. Trisulfan wieder zerstört werden, z.B. durch eine Art Abbaureaktion. Da die Sulfane in Wasser stark dissoziieren in S-S-H^- und H^+ -Ionen (beim Disulfan), wäre ein Disulfidabbau bereits gebildeter Polythionsäuren denkbar nach Art der auf Seite 15 beschriebenen nucleophilen Abbaureaktionen etwa nach dem Schema



unter Bildung von Sulfanmonosulfonsäuren, welche dann entweder im Medium der schwefligen Säure weiter abgebaut werden zu Thioschwefelsäure und durch deren Zerfall schliesslich SO_2 und

Schwefel ergeben, oder welche mit weiterem Disulfan nochmals schrittweise abgebaut werden unter Kettenverkürzung und Bildung von H_2SO_3 und höheren Sulfanen nach dem Schema



die dann ihrerseits wieder einen ähnlichen Kreislauf mit schwefliger Säure durchlaufen können.

Um dies zu untersuchen, wurde ein Gemisch von ätherischem H_2S und ätherischem H_2S_2 (Molverhältnis 1 : 1) zur dreifachen molaren Menge an SO_2 (bezogen auf die Molsumme $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}_2$) getropft und wie bisher analysiert. Tatsächlich wurden auch dabei nur in sehr geringen Mengen Polythionsäuren gefunden, obwohl wenigstens aus dem H_2S -Anteil eine beträchtliche Menge entstehen müsste. Zunächst konnte also dem Disulfan ein störender Einfluss zugeschrieben werden (Versuche 28 und 29).

Bei weiteren Versuchen wurde das Molverhältnis des Gemisches von H_2S und H_2S_2 variiert, um zu sehen, bei welchem Überschuss von H_2S in Bezug auf H_2S_2 die Bildung grösserer Mengen an Polythionsäuren eintritt, wenn jeweils auch überschüssiges SO_2 vorliegt. Beim Zutropfen eines Gemisches von H_2S und H_2S_2 im Molverhältnis 2 : 1 zur dreifachen Menge an SO_2 (wieder bezogen auf die Summe von H_2S und H_2S_2) konnten bei der Analyse Polythionsäuren nur in geringer Menge gefunden werden, welche aber nicht der erwarteten Menge (bezogen auf den H_2S -Überschuss gegenüber H_2S_2) entsprach. Erst beim Zutropfen eines Gemisches im Verhältnis 3 : 1 (H_2S -Überschuss) konnte eine beträchtliche Menge an Polythionsäuren nachgewiesen werden (Versuche 30 und 31). Die Ergebnisse der Versuche 28 bis 31 sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Mit diesen Versuchen war nun allerdings noch nicht geklärt, ob deswegen keine Polythionsäuren als Reaktionsprodukte vorliegen, wenn Mischungen von H_2S und H_2S_2 bis zu einem bestimmten Molverhältnis eingesetzt werden, weil das Disulfan

Gemeinsames Zutropfen von H_2S - und H_2S_2 -Lösungen zu SO_2 -Lösung						
Vers.	SO_2 mMol	H_2S mMol	H_2S_2 mMol	Molverhältnis $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{S}_2$	$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ mMol	mMol $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ pro mMol $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}_2$
28	13,4	2,25	2,25	6 : 1 : 1	0,02	0,45 %
29	18,8	3,12	3,12	6 : 1 : 1	0,145	2,3 %
30	20,1	4,5	2,25	9 : 2 : 1	0,065	0,96 %
31	26,8	6,75	2,25	12 : 3 : 1	0,51	5,7 %

Tabelle 3

bereits gebildete Polythionsäuren wieder abbaut oder weil es schon die Bildung derselben aus H_2S und SO_2 verhindert. Folgender Versuch sollte nun noch darüber Aufschluss geben. Wieder wurden gleiche mMol-Teile H_2S und H_2S_2 zu überschüssiger schwefliger Säure getropft, jedoch nicht miteinander vermischt, sondern zeitlich getrennt voneinander. Zuerst wurde der H_2S -Anteil zugetropft und nach 5/4 Std. (das ist etwa die Zeit, nach der bei den bisherigen Versuchen die Polythionsäuren analysiert wurden) die H_2S_2 -Lösung. Hierbei konnte am Ende der Reaktion die dem H_2S -Anteil entsprechende Menge Polythionsäuren gefunden werden (Versuch 32). Damit war bewiesen, dass das Disulfan (bzw. die gelbe Zwischenverbindung der Umsetzung von H_2S_2 mit SO_2) schon gebildete Polythionsäuren nicht wieder abzubauen vermag, jedoch bereits ihre Bildung aus H_2S und SO_2 verhindern kann.

In einer anderen Versuchsreihe wurde umgekehrt zuerst die Disulfanlösung und dann nach verschiedenen Zeiten die H_2S -Lösung zugetropft. Dabei war folgendes zu beobachten: Tropft man die H_2S -Lösung unmittelbar anschliessend an das H_2S_2 zur überschüssigen schwefligen Säure, so erhält man nur äusserst geringe Mengen an Polythionsäuren. Es bilden sich also auch dann nur sehr wenig Polythionsäuren aus dem H_2S -Anteil, wenn er nicht mit dem H_2S_2 gemeinsam zugetropft wird, sondern wenn das Disulfan bereits mit der schwefligen Säure die beobachteten

Zwischenverbindungen gebildet hat (Versuch 33). Dies gibt den Hinweis darauf, dass nicht das Sulfan selbst, sondern vielmehr dessen Zwischenprodukt bei der Umsetzung mit SO_2 die Entstehung der Polythionsäuren verhindert.

Wurde mit der H_2S -Zugabe 5 Minuten gewartet, so konnten bei der Analyse bereits in geringerer Menge Polythionsäuren gefunden werden und zwar etwa $\frac{1}{3}$ der dem H_2S -Anteil entsprechenden Menge, wenn auch zu Beginn des Zutropfens noch eine intensive Gelbfärbung der Lösung vorlag (Versuch 34). Wartet man dagegen mit dem Zutropfen der H_2S -Lösung 30 Minuten lang, so ist die Gelbfärbung verschwunden und es entsteht eine beachtliche Menge an Polythionsäuren und zwar fast die dem H_2S -Anteil entsprechende Menge, wie ein Vergleich mit Versuch 32 zeigt (Versuch 35). In Tabelle 4 sind die Ergebnisse dieser Versuche mit denen von Versuch 32 vergleichend zusammengestellt.

Zeitlich getrenntes Zutropfen von H_2S - und H_2S_2 -Lösungen					
Gemeinsamer Ansatz für alle 4 Versuche: 20,1 mmol SO_2 ; 3,38 mmol H_2S ; 3,36 mmol H_2S_2 Molverhältnis $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{S}_2 = 6 : 1 : 1$					
Vers.	Zeitl. Reihenfolge der Komponenten		Zeit bis zum Zutropfen der 2. Komponente	$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ mmol	mmol $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ pro mmol $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}_2$ in %
	1.	2.			
32	H_2S	H_2S_2	75 Min.	0,575	8,5
33	H_2S_2	H_2S	1/2 Min.	0,065	0,96
34	H_2S_2	H_2S	5 Min.	0,21	3,1
35	H_2S_2	H_2S	30 Min.	0,525	7,7

Tabelle 4

Eine ähnliche Versuchsreihe wurde auch mit Trisulfan H_2S_3 durchgeführt und gab bei gleichen Versuchsbedingungen etwa die

gleichen Ergebnisse. Wie schon die Versuche 25 bis 27 zeigten, verhält sich Trisulfan gegenüber schwefliger Säure ähnlich wie Disulfan. Bei der Umsetzung konnte die gleiche kräftig gelb gefärbte Zwischenverbindung beobachtet werden, wie schon beim Disulfan beschrieben. Die folgenden Versuche zeigten, dass auch das Trisulfan bzw. seine gelbe Zwischenverbindung bei der Reaktion mit SO_2 ebenfalls die Bildung von Polythionsäuren aus H_2S und SO_2 verhindert (Versuch 37). Bei einer Änderung der Molverhältnisse des zugetropften Gemisches entstehen Polythionsäuren erst, wenn das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{S}_3$ mindestens 2 : 1 beträgt. Die Menge an Polythionsäuren steigt langsam an, wenn dasselbe Verhältnis auf 3 : 1 und 4 : 1 erhöht wird (Versuche 38 bis 40).

Wird zuerst H_2S und nach 20 Minuten der gleiche mMol-Teil H_2S_3 zur überschüssigen schwefligen Säure getropft, so bildet sich eine beträchtliche Menge an Polythionsäuren (Versuch 41). In einem Parallelversuch (Versuch 42) wurde nur H_2S zur überschüssigen schwefligen Säure getropft (im gleichen Molverhältnis wie bei Versuch 41, also $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S} = 6 : 1$) und die gleiche Menge an Polythionsäuren gefunden. Hiermit wurde also noch einmal bewiesen, dass bereits gebildete Polythionsäuren durch höhere Sulfane oder durch die genannten Zwischenverbindungen bei der Reaktion mit SO_2 nicht abgebaut werden. In Tabelle 5 ist eine vergleichende Übersicht über diese Versuche gegeben.

Ein Vergleich der gebildeten Mengen an Polythionsäuren kann bei all diesen Versuchen insofern erfolgen, da jeweils die gleichen Versuchsbedingungen vorlagen was Konzentration, Eintropfzeit, Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Gefäßdimensionen (wie z.B. Abstand der Eintropfstelle vom Rührer und von der Flüssigkeitsoberfläche) und anderes betrifft. Dies sind alles Bedingungen, die bei Veränderung weitgehende Schwankungen der Polythionsäureausbeuten bewirken können, wie schon mehrere Autoren bei der Untersuchung der WACKENRODERschen Reaktion festgestellt hatten. Bei all diesen Versuchen war vor allem zunächst darauf geachtet worden, bei den vergleichenden Versuchen von Monosulfan einerseits und Polysulfan

Vers.	mMol SO ₂	mMol H ₂ S	mMol H ₂ S ₃	Molverhältnis SO ₂ :H ₂ S:H ₂ S ₃	Zeitliche Reihenfolge des Zutropfens	H ₂ S ₃ O ₆ mMol	mMol H ₂ S ₃ O ₆ pro mMol H ₂ S + H ₂ S ₃ in %
25	20,1	-	6,7	6 : 0 : 2	-	0,02	0,3
36	20,1	6,7	-	6 : 2 : 0	-	0,705	10,5
37	20,1	3,35	3,35	6 : 1 : 1	gleichzeitig	0,06	0,9
38	30,0	3,35	3,35	9 : 1 : 1	"	0,14	2,09
39	20,1	5,0	1,7	12 : 3 : 1	"	0,135	2,05
40	20,1	5,35	1,35	15 : 4 : 1	"	0,235	3,5
41	20,1	3,35	3,35	6 : 1 : 1	erst H ₂ S, dann H ₂ S ₃	0,375	5,5
42	20,1	3,35	-	6 : 1 : 0	-	0,4	11,9
43	20,1	3,35	3,35	6 : 1 : 1	erst H ₂ S ₃ , dann H ₂ S	0,035	0,52

Tabelle 5

andererseits die Volumenverhältnisse von ätherischer zu wässriger Phase möglichst gleich zu halten (z.B. Versuche 19 und 22). Dabei kann die Äthermenge nicht beliebig gering gewählt werden, weil durch die geringe Löslichkeit des H_2S in Äther Grenzen gesetzt sind. Bei anderen Versuchen dagegen (z.B. 23 und 25) wurde die Äthermenge bei den höheren Sulfanen möglichst gering gehalten, um eine Lösung der Hauptmenge des Äthers in Wasser zu gewährleisten. In anderen Fällen wurde die wässrige SO_2 -Lösung verdünnt, um ein grosses H_2O -Volumen gegenüber der ätherischen Phase zu schaffen (Versuche 21, 24 und 26). Besonders günstige Verhältnisse zu Gunsten einer möglichst homogenen Phase waren bei der folgenden Versuchsreihe gegeben, bei der auf Grund anderer, im folgenden zu beschreibender Überlegungen eine bedeutende Erhöhung des SO_2 -Überschusses vorgenommen wurde, was also eine Vergrösserung der H_2O -Menge ermöglichte, ohne dass die SO_2 -Konzentration dabei zurückging.

c) Umsetzung ätherischer Sulfanlösungen
bei einem grösseren SO_2 -Überschuss

Um sicher sagen zu können, dass Polythionsäuren bei der Reaktion von Sulfanen deswegen nicht in grösserer Menge entstehen, weil diese Sulfane grundsätzlich völlig anders reagieren als der Schwefelwasserstoff, war es noch erforderlich, die Versuche mit einer bedeutenden Steigerung des SO_2 -Überschusses durchzuführen. Eine Betrachtung der formalen Oxydationsstufen des Schwefels in den fraglichen Verbindungen zeigt, dass für

Kettenlänge x	1	2	3	4	5	6	8	10	12
$H_2S_xO_6$	-	(+5)	+3,33	+2,5	+2,0	+1,66	+1,125	+1,0	+0,833
H_2S_x	-2	-1	-0,66	-0,5	-0,4	-0,33	-0,25	-0,2	-0,166

Tabelle 6

den Extremfall der Umsetzung der gesamten Menge des eingesetzten Schwefels zu Polythionsäuren mehr SO_2 erforderlich wäre, als bei den bisherigen Versuchen eingesetzt wurde. Zur theoretischen Betrachtung dieser Verhältnisse sind in Tabelle 6 zunächst einmal die formalen Oxydationsstufen des Schwefels in der Polythionsäure- und Sulfanreihe angegeben und in Abb. 2 graphisch aufgetragen:

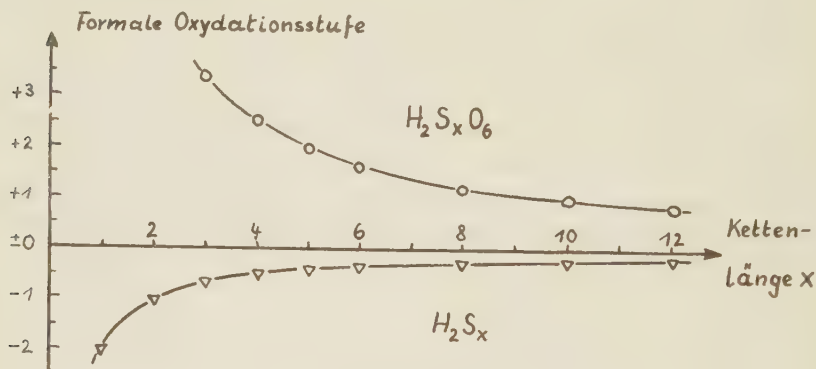
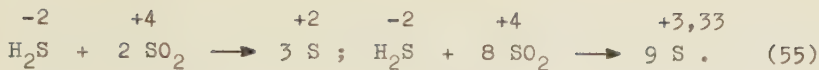
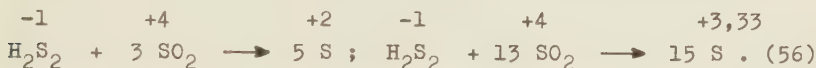


Abb. 2

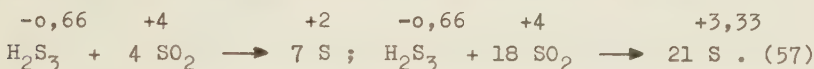
Die Werte streben bei beiden Reihen mit zunehmender Kettenlänge naturgemäss asymptotisch dem Wert ± 0 für reinen Schwefel zu. Eine vollständige Oxydation der negativen Wertigkeiten des Schwefels in der Sulfanreihe durch SO_2 (formale Oxydationsstufe +4) zu den positiven Wertigkeiten in der Polythionsäurereihe erfordert nun theoretisch für die Übergänge von jedem einzelnen Sulfan zu jeder einzelnen Polythionsäure eine von Fall zu Fall völlig verschiedene SO_2 -Menge, wie eine einfache Berechnung zeigt. Greift man einzelne charakteristische Beispiele heraus, so ergibt sich für das Monosulfan z.B., dass pro Mol H_2S 2 Mol SO_2 erforderlich sind, um die Oxydationsstufe +2 der Pentathionsäure für den gesamten Schwefel zu erreichen, während zur Überführung des Schwefels in die Oxydationsstufe +3,33 der Trithionsäure bereits 8 Mole SO_2 erforderlich sind, wie die folgenden beiden formalen Gleichungen zeigen:



Bei den höheren Sulfanen steigert sich die theoretisch erforderliche Molmenge an SO_2 zur Erreichung der beiden gewählten Oxydationsstufen für den Gesamtschwefel bedeutend. So sind z.B. im Falle des Disulfans bereits 3 Mol SO_2 pro Mol H_2S_2 erforderlich zur Überführung des Gesamtschwefels in Pentathionat, zur Erreichung der Oxydationsstufe der Trithionsäure aber bereits 13 Mole SO_2 :



Für das Trisulfan sind dieselben beiden Beispiele herausgegriffen. Sie zeigen eine erforderliche SO_2 -Menge von 18 Mol SO_2 für die vollständige Überführung in Trithionsäure:



Die beiden jeweils gewählten Beispiele geben einerseits die maximal erforderliche SO_2 -Menge an im Falle der Überführung in $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, weil diese die höchstmögliche Oxydationsstufe der Polythionsäuren besitzt, sowie andererseits die durchschnittlich erforderliche SO_2 -Menge im Falle der Pentathionsäure.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde noch eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der mehr als der maximal erforderliche SO_2 -Überschuss eingesetzt wurde, was also sogar eine Reaktion des gesamten Schwefels zu Trithionsäure ermöglichen würde, damit auch von der Seite des Molverhältnisses her die optimalen Bedingungen für die Bildung von Polythionsäuren gegeben waren (Versuche 44 bis 47). Die gewählten Molverhältnisse und die gefundenen Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

Es ist ersichtlich, dass zwar eine geringe Steigerung der erhaltenen Polythionsäuremenge gegenüber den bisherigen Versuchen eintrat, diese im Verhältnis zu den mit H_2S gefundenen

Versuch	44	45	46	47
Eingesetzt:				
Millimol SO_2	185,0	185,0	185,0	185,0
Millimol H_2S	-	9,25	9,25	18,5
Millimol H_2S_2	9,25	-	9,25	-
Molverhältnis $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{S}_2$	20 : 0 : 1	20 : 1 : 0	20 : 1 : 1	20 : 2 : 0
Gefunden in mMol				
Thiosulfat	1,35	0,2	1,0	0,3
Trithionat	0,025	-	0,025	-
Tetrathionat	0,2	3,8	0,65	6,1
Pentathionat	0,025	0,5	0,6	1,15
mAtom S aller $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$	0,925	17,7	5,6	29,9
mMol $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$	0,25	4,3	1,275	7,2
mMol $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ pro mMol $\text{H}_2\text{S}_{(x)}$ in %	2,7	46,5	6,9	38,9

Tabelle 7

Werten jedoch noch genau so niedrig lag. Es ist also eindeutig zu ersehen, dass auch bei einer enormen Steigerung des SO_2 -Überschusses wie bisher im Falle des Monosulfans bei sonst gleichen Bedingungen viel mehr Polythionsäuren entstehen (etwa die 20-fache Menge) als im Falle des Disulfans (siehe Versuche 44, 45 und 47). Dass sowohl geringe $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ -Mengen gefunden wurden, als auch mehr Thiosulfat als bisher, ist durch den durch die hohen SO_2 -Konzentrationen bedingten vermehrten Sulfittabbau des Schwefels erklärlich. Der hauptsächliche Unterschied dieser Versuchsreihe gegenüber den bisher beschriebenen war lediglich, dass in diesem Konzentrationsbereich die beschriebene Reaktionshemmung durch Disulfan geringer war (Versuch 46). Es wurden zwar nur etwa 1/3 der dem H_2S -Anteil

entsprechenden Polythionsäuremenge gefunden, wie ein Vergleich zwischen Versuch 45 und 46 zeigt, doch wurde die Polythionsäurebildung doch nicht so weit zurückgedrängt wie bisher.

Um auch diese Verhältnisse noch zu klären, wurde nochmals eine umfassende vergleichende Versuchsreihe angesetzt, bei der sowohl H_2S und H_2S_2 allein, als auch Mischungen von H_2S und H_2S_2 unter genau vergleichbaren Bedingungen mit einem jeweils zunehmenden molaren Überschuss an SO_2 umgesetzt wurden. Es wurden also Sulfanlösungen der genannten drei Arten mit 3-, 6-, 15- und 30-fachem SO_2 -Überschuss zur Reaktion gebracht und die Reaktionslösungen wieder auf den Gehalt an Polythionsäuren untersucht. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Eine graphische Darstellung zeigt deutlich (Abb. 3), dass

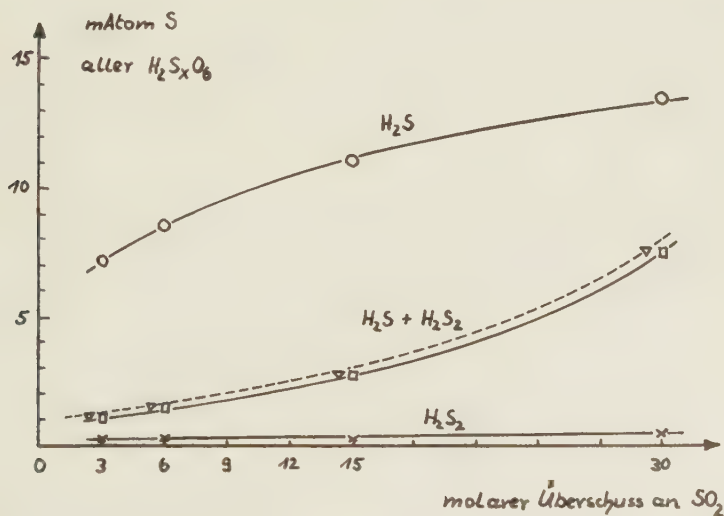


Abb. 3

ein zunehmender molares Überschuss an SO_2 im Falle des Disulfans eine geringe Zunahme der Polythionsäureausbeute zur Folge hat, dass diese im Falle des H_2S jedoch ebenfalls ansteigt und zwar noch weit stärker, und vor allem in jedem Fall eine Größenordnung höher liegt als beim Disulfan, wie das auch

Vers.	mMol SO ₂	mMol H ₂ S	mMol H ₂ S ₂	Molverhältnis SO ₂ :H ₂ S:H ₂ S ₂	H ₂ S _x O ₆ mMol	mMol H ₂ S _x O ₆ pro mMol $\frac{1}{2}$ H ₂ S + H ₂ S ₂ in %	mAtom S aller H ₂ S _x O ₆
48	20,4	-	6,8	3 : 0 : 1	0,07	1,03	0,24
49	40,8	-	6,8	6 : 0 : 1	0,038	0,56	0,162
50	102,0	-	6,8	15 : 0 : 1	0,125	1,84	0,425
51	204,0	-	6,8	30 : 0 : 1	0,20	2,94	0,85
52	20,4	6,8	-	3 : 1 : 0	1,6	23,5	7,05
53	40,8	6,8	-	6 : 1 : 0	1,775	26,1	8,62
54	102,0	6,8	-	15 : 1 : 0	2,525	32,7	10,975
55	204,0	6,8	-	30 : 1 : 0	3,225	47,4	13,625
56	20,4	6,8	6,8	3 : 1 : 1	0,25	1,84	1,05
57	40,8	6,8	6,8	6 : 1 : 1	0,275	2,02	1,425
58	102,0	6,8	6,8	15 : 1 : 1	0,725	5,33	2,725
59	204,0	6,8	6,8	30 : 1 : 1	1,85	13,6	7,42

Tabelle 8

bisher schon festgestellt worden war. Für die $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2\text{S}_2$ -Mischungen zeigte sich, dass bei zunehmendem Molverhältnis zwar auch die resultierende Polythionsäuremenge steigt, diese aber doch in jedem Fall weit unter dem Wert liegt, der für die eingesetzte H_2S -Menge zu erwarten wäre und beim Einsetzen reiner H_2S -Lösungen auch erhalten wurde. Auch wenn man berücksichtigt, dass bei den Versuchen mit den Sulfanmischungen in Bezug auf das Monosulfan nicht direkt ein 3-, 6-, 15- bzw. 30-facher SO_2 -Überschuss vorlag, da ja auch das miteingesetzte H_2S_2 ebenfalls SO_2 verbraucht, so ergibt sich doch nahezu dasselbe Bild. Wie eine Bestimmung der überschüssigen SO_2 -Menge bei der Umsetzung mit reinem Disulfan zeigte (a-Werte wurden vor Absaugen am Vakuum in 1 ml Lösung bestimmt und auf die Gesamtmenge umgerechnet), wird in allen Fällen nur rund 1 Mol SO_2 pro Mol H_2S_2 verbraucht, so dass immer noch für das H_2S der 2-, 5-, 14- bzw. 29-fache SO_2 -Überschuss übrigbleibt. Die unter diesem Gesichtspunkt aufgetragene Kurve (-v---v-) zeigt dann nur eine geringfügige Verschiebung und keine wesentliche Veränderung in Bezug auf die Gesamtbetrachtung (Versuche 48 bis 59).

Wie schon bei den Versuchen 44 bis 47 zeigt auch hier eine Betrachtung der beobachteten Thiosulfatmengen ein geringes Ansteigen des Thiosulfats mit steigendem SO_2 -Überschuss und kann wie dort durch erhöhten Sulfitabbau des Schwefels erklärt werden. Dabei kann allerdings die Thiosulfatanalyse (b-Wert) die gebildete $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Menge nur grössenordnungsmässig angeben, da diese ja in dem schwach sauren Medium langsam wieder zerfällt. Die Bestimmung der b-Werte, die für die Berechnung der $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ -Menge notwendig ist, musste deshalb genau zum gleichen Zeitpunkt vorgenommen werden wie die der übrigen Analysenwerte. Die Analysen können dann zwar exakte Angaben über die jeweiligen Polythionsäuremengen geben, nicht aber über die bei der Reaktion gebildeten Thiosulfatmengen, was für die hier durchgeführten Betrachtungen jedoch auch nicht sonderlich wichtig war.

Vers.	mmol SO ₂	mmol H ₂ S	mmol H ₂ S ₃	Molverhältnis SO ₂ :H ₂ S:H ₂ S ₃	H ₂ S _x O ₆ mmol	mmol H ₂ S _x O ₆ pro mmol $\sum$ H ₂ S + H ₂ S ₃ in %	mmol S aller H ₂ S _x O ₆
60	8,4	-	2,8	3 : 0 : 1	0,033	1,18	0,122
61	84,0	-	2,8	30 : 0 : 1	0,05	1,78	0,225
62	8,4	2,8	-	3 : 1 : 0	0,56	20,0	1,487
63	16,8	2,8	-	6 : 1 : 0	0,663	22,5	2,663
64	42,0	2,8	-	15 : 1 : 0	0,825	29,5	4,025
65	84,0	2,8	-	30 : 1 : 0	1,038	37,1	5,563
66	8,4	2,8	2,8	3 : 1 : 1	0,012	0,214	0,042
67	16,8	2,8	2,8	6 : 1 : 1	0,032	0,572	0,137
68	42,0	2,8	2,8	15 : 1 : 1	0,085	1,53	0,35
69	84,0	2,8	2,8	30 : 1 : 1	0,112	2,0	0,412

Tabelle 9

Genau dieselbe Versuchsreihe wurde schliesslich noch mit Trisulfan durchgeführt. In Tabelle 9 sind die Versuchswerte angegeben und in Abb. 4 wieder vergleichsweise aufgetragen.

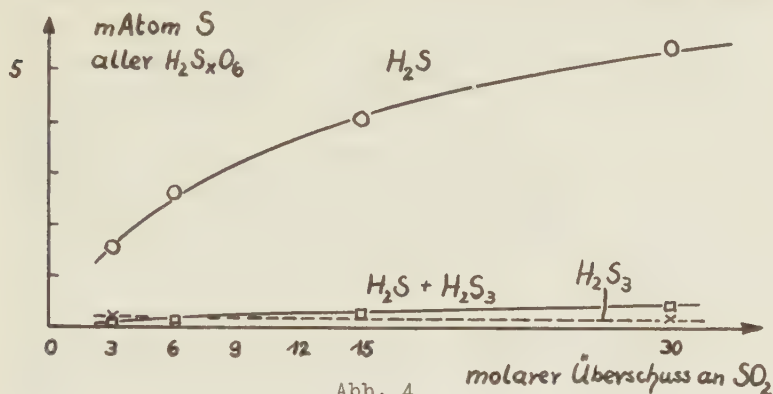


Abb. 4

Auch hier wurde nochmal deutlich, wie auch bei einer wesentlichen Steigerung des Molverhältnisses Sulfan : SO₂ der grundsätzliche Unterschied zwischen H₂S und H₂S₃ erhalten bleibt und im einen Fall viel, im anderen Fall nahezu keine Polythionsäuren entstehen. Auch die Verhinderung der H₂S_xO₆-Bildung aus H₂S und SO₂ ist hier ebenfalls deutlich ersichtlich. Sie ist im Falle des Trisulfans auch bei einem hohen SO₂-Überschuss noch nahezu vollständig.

6) Zusammenfassung 2

Auf Grund der bisher beschriebenen Versuche zur Umsetzung von Sulfanen mit wässriger schwefliger Säure lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen:

1) Wie schon bei der Umsetzung von nicht mit Lösungsmitteln gemischten Sulfanen wurde auch bei der Reaktion von ätherischen Sulfanlösungen festgestellt, dass die Sulfane ganz anders mit schwefliger Säure reagieren als der Schwefelwasserstoff. Durch Anwendung von Versuchsbedingungen, bei denen der

bei Zimmertemperatur gasförmige Schwefelwasserstoff unter genau den gleichen Verhältnissen zur Reaktion gebracht wurde wie die bei Normalbedingungen flüssigen Sulfane H_2S_2 und H_2S_3 , wurde ein grundsätzlicher Unterschied der Reaktionen beobachtet. Während H_2S -Lösungen unter den angegebenen Bedingungen eindeutig unter Bildung beträchtlicher Mengen an Polythionsäuren reagieren, entstehen unter genau den gleichen Bedingungen mit H_2S_2 und H_2S_3 keine solchen oder doch nur in verschwindend geringen Mengen. Dagegen ist bei der Reaktion dieser Sulfane sofort nach Beginn des Zutropfens zur schwefligen Säure die Bildung gelb gefärbter Zwischenverbindungen zu beobachten, die etwa 15 Min. beständig sind. Deren Natur wird noch eingehender untersucht werden.

2) Durch die beschriebenen Reaktionen wurde ferner festgestellt, dass bei Einsetzen von Mischungen von H_2S - und H_2S_2 - (bzw. H_2S_3 -) Lösungen die von dem H_2S -Anteil zu erwartende Menge an Polythionsäuren nur zu einem sehr geringen Anteil entsteht. Erst bei Anwendung eines dreifachen Überschusses an H_2S in Bezug auf das zweite Sulfan konnte wieder die Bildung einer beträchtlichen Polythionsäuremenge beobachtet werden. Das bedeutet also, dass gleichzeitiges Vorliegen von H_2S_2 bzw. H_2S_3 die Reaktion von H_2S mit SO_2 zu Polythionsäuren weitgehend hemmt.

3) Durch verschiedene Kombinationen zeitlich getrennten Zutropfens der H_2S - und H_2S_2 - (H_2S_3 -) Anteile wurde festgestellt, dass die Sulfane bereits entstandene Polythionsäuren nicht wieder abbauen. Ein "Disulfid- bzw. Trisulfidabbau" von Polythionsäuren durch die Sulfane wurde durch diese Versuche ausgeschlossen. Polythionsäuren sind neben H_2S_2 und H_2S_3 unter den vorliegenden Bedingungen beständig. Der nucleophile Charakter dieser Substanzen reicht offenbar noch nicht aus, um die Polythionsäurekette aufzusprengen, obwohl die Sulfane in Wasser stark dissoziieren und ihre Anionen also freie Elektronenpaare tragen. Die Beständigkeit dieser Anionen im wässrigen Medium ist wohl viel zu gering, als dass sie in dem angegebenen Sinn reagieren könnten.

Auch die beobachteten gelben Zwischenverbindungen sind auf gleichzeitig vorliegende Polythionsäuren ohne Einwirkung. Dagegen geht aus den Versuchen eindeutig hervor, dass die gelben Zwischenverbindungen zwar bereits gebildete Polythionsäuren nicht mehr angreifen, aber die Reaktion des H_2S mit SO_2 zu Polythionsäuren weitgehend verhindern und zwar bis etwa 15 Min. nach ihrer Bildung.

4) Durch mehrere Versuchsreihen, die einen sicheren Vergleich der jeweiligen Verhältnisse ermöglichen, wurde ausserdem festgestellt, dass auch bei einer Steigerung des molaren Überschusses an SO_2 sogar bis auf das 30-fache die Ausbeute an Polythionsäuren bei der Umsetzung mit H_2S_2 und H_2S_3 nur geringfügig ansteigt, während die bei der Reaktion mit H_2S in den jeweils analogen Fällen resultierenden Polythionsäuremengen immer um eine Grössenordnung höher liegen. Die Hemmung der Reaktion des H_2S durch gleichzeitige Anwesenheit von H_2S_2 nahm zwar mit zunehmendem Molverhältnis ab, war aber auch bei einem 30-fachen Überschuss immer noch deutlich erkennbar.

Im Falle des Trisulfans war der Unterschied der Reaktionsweisen von H_2S_3 und H_2S bei steigendem Molverhältnis genau so deutlich. Die Hemmung der Reaktion des H_2S durch das Trisulfan war noch deutlicher als beim Disulfan in allen Fällen etwa gleich stark und auch bei dem grossen angewendeten SO_2 -Überschuss immer noch nahezu vollständig.

IV. Versuche zur Aufklärung der bei der Reaktion von Sulfanen mit wässriger schwefliger Säure beobachteten Zwischenverbindungen

1) Theoretische Überlegungen

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war also durch quantitative analytische Untersuchungen der Reaktionsendprodukte festgestellt worden, dass die Umsetzung der höheren Sulfane mit überschüssiger schwefliger Säure nicht unter Bildung

größerer Menge an Polythionsäuren erfolgt, wie dies beim Grundglied der Reihe, dem Monosulfan, der Fall ist. Qualitativ war beobachtet worden, dass während der Reaktion gelb gefärbte Zwischenverbindungen auftreten, die etwa 15 Min. beständig sind. Um zu einem tieferem Einblick über den tatsächlichen Verlauf der Reaktion zu gelangen, sollte im folgenden versucht werden, Hinweise auf die Natur dieser Zwischenverbindungen zu erhalten.

a) Als erste Möglichkeit wurde an das Vorliegen von Sulfanmonosulfonsäuren gedacht. Wie beschrieben, war qualitativ in allen Fällen so lange ein orangebrauner Niederschlag mit wässriger Bleiacetatlösung erhalten worden, als noch eine Gelbfärbung vorlag. Silberionen gaben einen gelben Niederschlag, der sich langsam nach orange und braun verfärbte; Jodlösung wurde auch entfärbt, wenn das überschüssige Sulfit mit Formalin gebunden war. Alle diese Reaktionen, besonders die orangefarbenen Bleisalz-fällungen, sind aber für Sulfanmonosulfonsäuren typisch, wie von M. SCHMIDT ²¹⁾ gefunden wurde. Die Bildung dieser Sulfanmonosulfonsäuren wäre etwa nach dem in Teil III, 1 c (S. 14) beschriebenen Schema verständlich (Gl. 32).

Zum Nachweis, dass es sich bei den Zwischenverbindungen um Sulfanmonosulfonsäuren handelt, bot sich die Oxydation derselben mit Jod zu Polythionsäuren an. Diese ebenfalls von M. SCHMIDT aufgefundene Reaktion (l.c.) verläuft nach der Gleichung



Die dabei entstehenden Polythionsäuren sollten in dem vorliegenden Medium beständig sein und sich dann durch die bekannten Abbaureaktionen nachweisen und bestimmen lassen.

b) Eine zweite Möglichkeit zur Erklärung der gelben Zwischenverbindungen wäre die Annahme des Vorliegens eines Thiosulfat-Schwefeldioxid-Komplexes der Formel $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$. Durch Untersuchungen von F. FOERSTER und R. VOGEL war schon

1926 festgestellt worden ⁵⁶⁾, dass eine intensive Gelbfärbung auftritt, wenn freie Thioschwefelsäure neben überschüssiger schwefliger Säure vorliegt. Dies ist z.B. der Fall, wenn man Natriumthiosulfatlösung mit schwefliger Säure ansäuert oder Mischungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. und NaHSO_3 -Lsg. im Molverhältnis 1 : 2 (überschüssiges NaHSO_3) mit Salzsäure ansäuert. In beiden Fällen fanden die Autoren das Auftreten der Gelbfärbung und ferner, dass die freie Thioschwefelsäure dabei nicht zerfällt, wenn ganz bestimmte Konzentrationsverhältnisse eingehalten werden. Die Autoren erklärten diese Tatsachen durch Bildung eines gelben $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$ -Komplexes wie folgt: Beim Ansäuern von Thiosulfat liegen folgende Gleichgewichte vor:



Ferner, da Thioschwefelsäure eine starke Säure ist



sodass der eigentliche Vorgang so zu formulieren ist:



Weitere Gleichgewichte sind:



und ferner nach der neuen Theorie der genannten Autoren:



In den angesäuerten gelben Lösungen wird nun zwar durch das Gleichgewicht (62) die Konzentration von HSO_3^- in (59) stark herabgesetzt, jedoch durch die gleichzeitige Rechtsverschiebung des Gleichgewichts (63) die $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Konzentration ebenfalls soweit vermindert, dass ein merklicher Zerfall der Thioschwefelsäure nicht mehr zu beobachten ist.

Als weitere Stütze für die Annahme des genannten Komplexes führten die Autoren die isolierte Verbindung $\text{KI} \cdot 4 \text{SO}_2$ an, die ebenfalls mit gelber Farbe in Wasser löslich ist als

$[\text{I}(\text{SO}_2)_4]^-$ -Komplex und dann dieselben Extinktionswerte im sichtbaren und UV-Bereich aufweist wie der postulierte $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$ -Komplex.

Da bei dem hier vorliegenden Problem nun einerseits auch das Auftreten einer gelben Farbe neben überschüssiger schwefliger Säure zu beobachten ist, andererseits aber auch mit der Bildung freier Thioschwefelsäure gerechnet werden muss, wenn man als Mechanismus den Sulfitabbau der Sulfane durch die wässrige schweflige Säure annehmen will (siehe Teil III, 1 b, S. 13), so erscheint zunächst die Annahme eines derartigen $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$ -Komplexes auch hier gerechtfertigt. Dass die hier beobachtete Färbung nicht so lange anhielt, als dies bei reinen SO_2 - $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Lösungen der Fall ist, und dass auch eine Schwefelabscheidung erfolgt, ist wohl nur eine Folge unterschiedlicher Mol- und Konzentrationsverhältnisse und des Ablaufs anderer Nebenreaktionen (z.B. Redoxreaktion $\text{H}_2\text{S}_x + \text{SO}_2$).

Jedenfalls erschien eine Untersuchung der gelb gefärbten Lösungen unter dem Gesichtspunkt eines derartigen $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$ -Komplexes lohnend, da der Nachweis eines solchen Komplexes ein Beweis für die Bildung freier Thioschwefelsäure und damit auch für den Sulfitabbau der Sulfane in saurer Lösung wäre.

2) Untersuchung durch Oxydation mit Jod

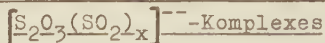
Bei beiden eben diskutierten Möglichkeiten zur Erklärung der gelben Zwischenverbindungen sollte also eine Oxydation mit Jod zur Bildung von Polythionsäuren führen, da auch ein komplex gebundenes Thiosulfation glatt zu Tetrathionat oxydiert werden kann, wie im nächsten Abschnitt noch bewiesen wird.

Wie bei früheren Versuchen wurde eine ätherische Sulfanlösung zu überschüssiger SO_2 -Lösung langsam getropft und dann schnell mit 1 n Jodlösung bis zum Endpunkt titriert, wobei die überschüssige schweflige Säure zu Sulfat, etwa vorliegende Thioschwefelsäure bzw. Sulfanmonosulfonsäure aber zu Polythionat oxydiert werden musste. Dabei wurden Konzentration und

Molverhältnis ähnlich gewählt wie bei den Versuchen 22 bis 27, bei denen die gelbe Farbe deutlich zu beobachten war und auch nach etwa 15 Min. wieder verschwand. Für die hier durchzuführenden Untersuchungen sind Konzentrationen und Molverhältnisse etwa der Versuche 44 bis 69 weniger geeignet, da dort Thiosulfat wie beschrieben als Reaktionsendprodukt auftrat und somit die Untersuchung des Zwischenproduktes auf dem hier eingeschlagenen Weg stört. Bei den letztgenannten Versuchen blieb auch die Gelbfärbung länger erhalten, was in diesem Falle sicher durch den Thiosulfat-Schwefeldioxid-Komplex erklärt werden kann.

Bei Beginn der erwähnten Titration, die möglichst schnell durchgeführt wurde, war die Reaktionslösung noch intensiv gelb gefärbt. Bei der Umsetzung mit Jod war das Ausfallen eines gelben Niederschlags zu beobachten, der sich bald zu gelben Klumpen zusammenballte und sich als plastischer, CS_2 -unlöslicher Schwefel erwies (Versuch 70). Nach dem Absaugen des Äthers und Abfiltrieren des abgeschiedenen Schwefels wurde die wässrige Lösung mit Hilfe der Abbaureaktionen auf Polythionsäuren untersucht. Der Jodverbrauch bei Sulfit- und Cyanidabbau lag in der Größenordnung wie bei den anderen Umsetzungen von Sulfanen mit SO_2 . Es waren also durch die Oxydation mit Jod keine Polythionsäuren gebildet worden. In einem weiteren Versuch (Versuch 71) wurden dieselben Mischungen von Sulfanlösungen und schwefliger Säure durch schnelles Zusammengiessen hergestellt und wieder sofort mit Jod titriert. Sowohl bei Disulfan als auch bei Trisulfan konnten auch in diesem Falle keine Polythionsäuren nachgewiesen werden. In beiden Fällen aber wurde bei der Titration mit Jod wieder die Bildung eines gelben Niederschlages beobachtet, der sich in einen Fall (bei Disulfan und Oxydation mit 1 n Jodlösung) als gelber zusammengeballter plastischer Klumpen, im anderen Fall (bei Trisulfan und Oxydation mit n/10 Jodlösung) als gelbe zähflüssige klebrige Masse abschied. Diese Stoffe wurden von der wässrigen Phase getrennt und untersucht. Sie waren in CS_2 zum Teil löslich, die Lösung gab mit Bleisalzlösung rotbraune, mit Hg(I) -salzlösung gelbe, mit Silbernitrat braune, rasch dunkler werdende und mit Cd-salzlösung hellgelbe Niederschläge.

3) Vergleichsweise Untersuchung des gelben



Bei den eben beschriebenen Versuchen konnte also eine Oxydation der gelben Zwischenverbindungen zu Polythionsäuren nicht erreicht werden. Es war nunmehr notwendig, zu beweisen, dass eine Oxydation von komplex gebundenem Thiosulfat zu Tetrathionat mit Jod grundsätzlich möglich ist. Denn erst wenn tatsächlich experimentell feststeht, dass diese Oxydation des gelben $\left[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x \right]^{--}$ -Komplexes glatt möglich ist, kann auch mit Sicherheit das Vorliegen von Thioschwefelsäure in den gelben Reaktionslösungen der Sulfane mit schwefliger Säure ausgeschlossen werden.

Zur Untersuchung wurden Mischungen von Natriumthiosulfat und schwefliger Säure sowohl in den Konzentrationen hergestellt, wie sie von F. FOERSTER (l.c.) in der Literatur beschrieben sind, als auch wie sie etwa bei den hier beschriebenen Sulfanversuchen vorlagen. Dabei trat jeweils beim Mischen von Thiosulfatlösung mit schwefliger Säure eine kräftige Gelbfärbung auf, ohne dass dabei gleichzeitig eine Abscheidung von Schwefel zu beobachten war. Ein Zerfall der Thioschwefelsäure trat also trotz des sauren Mediums nicht ein (Versuch 72). Die Mischungen wurden dann wie bei den Versuchen zur Oxydation der gelben Zwischenverbindungen (s.S. 47) schnell mit 1 n Jodlösung titriert oder aber eine kleine Menge abpipettiert und mit n/10 Jodlösung titriert. Dabei war eine Oxydation des SO_2 zu Sulfat und des $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ zu Tetrathionat zu erwarten. Zum Nachweis, dass dies tatsächlich erfolgte, wurden dann die abtitrierten Lösungen dem Sulfitabbau unterworfen. Durch Abbau der bei der vorhergehenden Oxydation entstandenen Tetrathionsäure sollte erneut Thiosulfat entstehen, so dass die Lösung einen neuen Jodverbrauch zeigen müsste und zwar genau die Hälfte des vorigen Verbrauchs für Thiosulfat. Die Versuche zeigten, dass in allen Fällen eine quantitative Erfassung der berechneten Tetrathionatmenge möglich war, so dass also auch eine quantitative Oxydation des komplex gebundenen Thiosulfats erfolgt sein musste.

Weiterhin wurde vergleichsweise eine qualitative Untersuchung des Komplexes durchgeführt (Versuch 73). Silberionen gaben wie erwartet die typische Thiosulfatreaktion, Bleiionen ergaben eine rein weisse Fällung. Dies zeigte also einen deutlichen Unterschied gegenüber den Sulfan-SO₂-Mischungen, die als wesentliches Merkmal orangebraune Bleisalz-fällungen gaben. Dies schliesst also rein qualitativ aus, dass die gelben Zwischenverbindungen nur einen $[S_2O_3(SO_2)_x]^{--}$ -Komplex darstellen (vgl. Mechanismus III, 1b und c, S. 13).

Als weiterer Vergleichsversuch wurde noch die Analyse des Komplexes mit Hilfe der KURTENACKERschen Methode durchgeführt (Versuch 73 b), um festzustellen, ob eine quantitative Erfassung des Thiosulfatanteils neben SO₂ auch mit dieser Methode möglich ist. Es konnten genau die eingesetzten Mengen an Thiosulfat und SO₂ erfasst werden. Die Versuche zeigen also, dass eine qualitative und quantitative Erfassung von Thiosulfat mit den angewendeten Methoden ohne weiteres auch dann möglich ist, wenn Thiosulfat komplex an SO₂ gebunden ist. Rückschlüsse auf das Nichtvorliegen von Thiosulfat in den Reaktionslösungen von SO₂ und H₂S_x auf Grund negativer analytischer Untersuchungen der genannten Arten sind also ohne weiteres möglich.

4) Untersuchung durch Oxydation mit Dimethylsulfoxid

a) Allgemeines

Wie bisher beschrieben, war der Nachweis des intermediären Auftretens von H₂S₂O₃ bzw. höherer Sulfanmonosulfonsäuren bei den zu untersuchenden Reaktionen durch eine Oxydation mit Jod zu Tetrathionsäure bzw. höheren Polythionsäuren nicht möglich gewesen. Da bei diesen Oxydationen das Jod gleichzeitig auch mit SO₂ reagiert, bedeutet also der Zusatz des Oxydationsmittels gleichzeitig einen Abbruch der ganzen Reaktion und eine weitgehende Gleichgewichtsverschiebung. Der Zusatz des Nachweismittels für Thioschwefelsäure war also willkürlich zu wählen und musste in einem bestimmten Stadium der Reaktion

durchgeführt werden. Da aber über das zeitliche Entstehen der Thioschwefelsäure einerseits gar nichts bekannt war, andererseits aber durch ein dauerndes Verschwinden derselben die Konzentration möglicherweise äusserst niedrig blieb, war durch das negative Ergebnis der beschriebenen Oxydationsversuche noch immer kein zwingender Beweis erbracht, dass gar keine Thioschwefelsäure auftritt. Erst ein Reagens, das mit der jeweils frei werdenden $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sofort reagiert, also während der ganzen Reaktion in der Reaktionslösung vorliegen kann, ohne dass es dabei in wesentlichem Masse gleichzeitig mit dem SO_2 reagiert, sollte eine endgültige Entscheidung dieser Frage bringen.

Ausgehend von einer anderen Problemstellung (vgl. auch Teil VI, 2) wurde gefunden, dass Dimethylsulfoxid quantitativ und schnell freie Thioschwefelsäure zu Tetrathionsäure oxydiert. Da gleichzeitig die Oxydation von SO_2 nur sehr langsam erfolgt, erschien das Dimethylsulfoxid (DMSO) für die genannten Zwecke durchaus geeignet, da es den Lösungen zugesetzt werden kann und jeweils entstehende Thioschwefelsäure sofort wegoxydiert. Zunächst sei diese oxydierende Wirkung des Dimethylsulfoxids beschrieben.

b) Nachweis einer oxydierenden Wirkung von Dimethylsulfoxid auf freie Thioschwefelsäure

Versetzt man eine Natriumthiosulfatlösung bestimmter Konzentration (z.B. 25 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung) mit etwa 3 ml Dimethylsulfoxid, so wird das Natriumthiosulfat nicht verändert. Noch nach 4 Stunden ist durch Jodtitration das gesamte Thiosulfat zu erfassen und das dabei gebildete Tetrathionat zu bestimmen (Versuch 74 a), so wie dies bei reinem Thiosulfat der Fall ist (Versuch 74 d). Säuert man die Thiosulfatlösung in Gegenwart von Dimethylsulfoxid an, so tritt kein Zerfall der Thioschwefelsäure zu SO_2 und Schwefel ein. Nach 4 Stunden war die Lösung noch völlig klar (Versuch 74 b). Sie zeigte kaum mehr einen Jodverbrauch. Durch Sulfitabbau wurde bewiesen,

dass das gesamte eingesetzte Thiosulfat nunmehr als Tetrathionat vorlag. Versuch 74 c zeigte, dass die Oxydation zu Tetrathionat dann einsetzt, wenn man Mischungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und Dimethylsulfoxid ansäuert und dass sie in längstens 10 Minuten beendet ist. Ein vergleichender Versuch zeigte (Versuch 74 e), dass im Gegensatz zu diesen Beobachtungen angesäuerte Thiosulfatlösung nach derselben Versuchszeit von 4 Stunden nahezu völlig zerfallen ist zu SO_2 und Schwefel. Es wurden nur noch geringe Mengen Thiosulfat als Tetrathionat nach der Jodoxydation gefunden. Die Hauptmenge des Jodverbrauchs war dem entstandenen SO_2 zuzuschreiben.

Die Versuche zeigten also eindeutig, dass Thiosulfat in schwefelsaurer Lösung durch Dimethylsulfoxid zu Tetrathionat oxydiert werden kann und kein Zerfall der Thioschwefelsäure durch das Ansäuern bewirkt wird. Um zu zeigen, dass das Dimethylsulfoxid auch für den oben angedeuteten Zweck brauchbar ist, wurde noch bewiesen, dass auch beim p_H -Wert der schwefeligen Säure (etwa der Konzentration, die bei den Sulfanversuchen angewendet wurde) und bei Vorliegen eines Überschusses an SO_2 Thiosulfat zu Tetrathionat oxydiert werden kann und dass der Nachweis der dabei gebildeten Tetrathionsäure durch die KURTENACKERSche Analysenmethode auch bei Anwesenheit von Dimethylsulfoxid in dem vorliegenden Medium nicht gestört ist (Versuch 75). Es erwies sich also, dass die erwähnten Reaktionen ohne Störung durchführbar sind, d.h. dass ein Zusatz von Dimethylsulfoxid geeignet ist, in einem bestimmten Medium jeweils auftretende Thioschwefelsäure sofort zu Tetrathionsäure zu oxydieren.

c) Versuche zur Oxydation des gelben $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$ -Komplexes mit Dimethylsulfoxid

Aus den bereits oben (Teil IV, 3) erörterten Gründen war es auch hier zunächst erforderlich, die Möglichkeit zur Oxydation auch des gelben $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$ -Komplexes durch Dimethylsulfoxid zu überprüfen. Es wurden wiederum Mischungen verschiedener Konzentrationen an SO_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt und dann

mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure eine Oxydation des $S_2O_3^{--}$ -Anteils mit Dimethylsulfoxid versucht. In allen Fällen zeigte sich, dass die anfänglich beobachtete Gelbfärbung nach Zusatz von Dimethylsulfoxid sehr schnell verschwand. Ohne Zusatz von Dimethylsulfoxid blieb die gelbe Farbe unverändert bestehen. Durch Titration und Abbaumethoden wurde festgestellt, dass der gesamte $S_2O_3^{--}$ -Anteil der Mischungen schon nach 5 Min. als Tetrathionsäure gefunden werden konnte (Versuch 76). Die b-Werte zeigten nur noch minimalen Jodverbrauch, d.h. Thiosulfat war nahezu völlig verschwunden. Auch qualitativ konnte beobachtet werden, dass trotz des Fehlens von Thiosulfat mit $AgNO_3$ -Lösung eine kräftige Polythionatreaktion eintrat.

d) Versuche zur Oxydation des gelben Reaktions-
zwischenproduktes mit Dimethylsulfoxid

Durch die eben beschriebenen Versuche war also eindeutig festgelegt, dass Dimethylsulfoxid geeignet ist, in einem Medium von schwefliger Säure jeweils entstehende Thioschwefelsäure glatt zu Tetrathionsäure zu oxydieren und so den Zerfall dieser Thioschwefelsäure zu verhindern. Da der Nachweis ihres Auftretens durch Sulfitabbau der entstandenen Tetrathionsäure gut möglich ist, sollten die Zwischenprodukte der Reaktion von Sulfanen mit schwefliger Säure auf diese Art untersucht werden. So wurden in vergleichenden Versuchen jeweils H_2S_2 , H_2S_3 , $H_2S_{4,4}$ und schliesslich auch H_2S zu überschüssiger schwefliger Säure wie bisher zugetropft und zwar sowohl mit als auch ohne vorige Zugabe von Dimethylsulfoxid (Versuch 77). Die Reaktionslösungen wurden wiederum mit den bisherigen Analysenmethoden untersucht. Durch einen Vergleich der in Tabelle 26 (S.107) angegebenen Titrationswerte ist ohne weiteres zunächst wiederum ersichtlich, dass im Falle des H_2S beträchtliche Polythionsäuremengen nachzuweisen sind, während die höheren Sulfane nur ganz geringe Polythionsäuremengen liefern. Zweitens aber ist zu ersehen, dass ein Zusatz von Dimethylsulfoxid zu den Reaktionsmischungen in keiner Weise ein

Ansteigen der Polythionsäuremengen bei den Sulfanen H_2S_2 , H_2S_3 und $\text{H}_2\text{S}_{4,4}$ zur Folge hat. Dies beweist eindeutig, dass Thio-schwefelsäure bei den genannten Reaktionen nicht in grösserer Menge auftreten kann.

5) Untersuchung durch Metallsalzfällung

a) Qualitative Versuche

Wie bereits früher beschrieben (Teil III, 5 a), gaben die gelb gefärbten Reaktionslösungen als wesentliche qualitative Reaktion vor allem eine kräftig orangerot bis -braun gefärbte Fällung mit Bleisalzlösung und zwar nur solange die Gelbfärbung vorlag. Dann war die Bleifällung wieder rein weiss. Da durch die eben beschriebenen Versuche das Vorliegen von Sulfanmonosulfonsäuren ausgeschlossen war, für die solche gefärbten Bleisalze typisch wären, musste eine andere Erklärung für die Farbe der Bleisalz-fällungen gefunden werden. Da von H. STAMM ⁵⁷⁾ das Auftreten rotbrauner Mischsalze von Ag_2S und Ag_2SO_3 beschrieben ist, wurde zuerst hier qualitativ auch auf die Möglichkeit gefärbter Bleimischsalze des H_2S und der schwefligen Säure geprüft. Intermediäres Auftreten von H_2S als Endprodukt des Sulfitabbaus der Sulfane wäre ja auch hier immerhin denkbar. Doch gaben Mischungen von H_2S -Wasser und Pyrosulfitlösungen mit Bleiionen nur mehr oder weniger dunkle graue Farbtöne (je nach Mengenverhältnis).

Da die farbigen Bleisalze der Sulfanmonosulfonsäuren dadurch zustande kommen, dass der Wasserstoff einer an einer mehr oder weniger langen Schwefelkette hängenden HS-Gruppe durch Blei ersetzt wird, wäre daran zu denken, dass solche gefärbten Bleisalze auch dann auftreten, wenn die HO_3S -Gruppe an dem anderen Kettenende fehlt, also bei den Sulfanen. Eine Untersuchung von Sulfanlösungen bestätigte dies auch (Versuch 78). Es wurde gefunden, dass ätherische Lösungen von Sulfanen mit steigender Kettenlänge eine deutliche Farbverschiebung der Bleisalze von tiefschwarz nach hellrotorange zeigen. Auch die

Cadmiumsalze weisen eine deutliche Farbaufhellung von orange-gelb nach hellgelb auf. Qualitativ war somit erwiesen, dass es sich bei den Blei- und Cadmiumniederschlägen der untersuchten Reaktionslösungen ebenfalls um Salze höherkettiger Sulfane handeln könnte. Eine quantitative Untersuchung sollte dies noch beweisen.

b) Quantitative Untersuchung

Aus den angegebenen Gründen erschien eine Analyse der orangebraunen Bleisalze der Reaktionslösungen sinnvoll. Da aber bei Zugabe der Bleiionen zu den Reaktionslösungen auch Bleisulfit in unbestimmbarem Verhältnis mit ausfällt, so würde eine Pb- S- Analyse des gefällten Produktes doch keine zwingende Aussage über die Zusammensetzung des rotbraunen Salzes zulassen. Eine Mitfällung des Bleisulfits kann auch durch Binden der schwefligen Säure mit Formalin nicht verhindert werden, wie ein Blindversuch zeigte.

Da bei den qualitativen Versuchen auch mit Cadmiumionen ein hellgelber Niederschlag in den Reaktionslösungen beobachtet wurde, andererseits aber Cadmiumsulfit in dem vorliegenden Medium nicht mitfällt, erschien eine Fällung mit diesem Kation geeignet zu einer quantitativen Untersuchung. Es wurden wieder Mischungen von H_2S_2 und H_2S_3 mit schwefliger Säure in demselben Molverhältnis wie bisher hergestellt und kurz nach Zusammengiessen der beiden Lösungen (15 sec.) eine wässrige Cadmiumsulfatlösung zugesetzt. Es fiel ein dicker hellgelber Niederschlag aus, der so schnell als möglich abgesaugt oder zentrifugiert wurde und zwar innerhalb der Zeit, in der normalerweise noch keine Schwefelabscheidung aus den gelben Reaktionslösungen einsetzte (bis zu 60 sec.). Nach gründlichem Waschen und Trocknen der Niederschläge wurden quantitative Cadmium- und Schwefelanalysen durchgeführt. Wie Tabelle 10 zeigt, deuten die Analysen etwa auf das Cadmiumsalz eines Tetra- bzw. Hexasulfans hin (durchschnittliche Kettenlänge) (Versuche 79 und 80).

In beiden Fällen wurden die Salze anschliessend mehrere Stunden mit CS_2 extrahiert und dann nochmal der Schwefelgehalt bestimmt. Dieser war dann jeweils etwa auf den Wert von CdS zurückgegangen. Die erhaltenen Salze sind also nicht stabil. Zum Vergleich wurden auch aus den reinen ätherischen Di- und Trisulfanlösungen die Cadmiumsalze dieser Sulfane gefällt und analysiert. Sie zeigten einen deutlichen Farbunterschied (viel dunkler) gegenüber den eben erwähnten Salzen. Die theoretischen Werte für Cadmiumdi- und -trisulfid wurden annähernd gefunden (Versuche 81 und 32). Auch hier ging der Schwefelgehalt nach Extraktion auf den Wert für Monosulfid zurück. Die gefundenen Werte sind im Vergleich zu einigen theoretischen Werten in Tabelle 10 zusammengestellt.

Vers.	Eingesetztes Sulfan	vor Extraktion		Verh. Cd : S	nach Extrakt	
		% Cd	% S		% S	
79	H ₂ S ₂ + SO ₂	42,0	55,3	1 : 4,61	22,1	
80	H ₂ S ₃ + SO ₂	36,7	62,5	1 : 5,95	20,7	
81	H ₂ S ₂	n.b.	37,2	-	19,8	
82	H ₂ S ₃	50,4	48,0	1 : 3,32	19,3	
Theoretische Werte:						
	CdS	CdS ₂	CdS ₃	CdS ₄	CdS ₅	CdS ₆
% Cd	77,8	63,7	53,9	46,7	41,2	36,9
% S	22,2	36,3	46,0	53,3	58,8	63,1

Tabelle 10

Die vergleichenden Analysen zeigen erstens, dass auch die Cadmiumsalze des Di- und Trisulfans nicht beständig sind und sehr bald zu CdS und Schwefel zerfallen, sowie zweitens, dass bei der Reaktion der Sulfane mit schwefliger Säure zwischen-

durch Sulfane mit höherem Schwefelgehalt auftreten müssen, und dass es sich bei den ausfallenden Salzen nicht nur um die Cadmiumsalze des noch vorliegenden eingesetzten Sulfans handeln kann.

6) Zusammenfassung 3

Bei den eben beschriebenen Untersuchungen über die Natur der bei der Reaktion von Sulfanen mit schwefliger Säure beobachteten gelben Zwischenverbindungen wurde folgendes festgestellt:

1) Eine Oxydation der gelben Verbindungen mittels Jod zu Polythionsäuren konnte nicht erreicht werden. Durch vergleichende Versuche, die die quantitative Oxydierbarkeit von an SO_2 komplex gebundener Thioschwefelsäure bewiesen, wurde festgestellt, dass also weder Thioschwefelsäure noch Sulfanmonosulfonsäuren in den gelben Reaktionslösungen vorliegen konnten.

2) Eine noch exaktere Nachweismethode für neben überschüssiger schwefliger Säure in geringen Mengen auftretende Thioschwefelsäure wurde in der Reaktion mit Dimethylsulfoxid gefunden. Dieses stellt ein Reagens dar, das während der ganzen Reaktion in der Lösung vorliegen kann und jeweils fre werdende Thioschwefelsäure sofort in Tetrathionsäure überführt, ohne in beträchtlichem Masse mit der schwefligen Säure zu reagieren. Dieses bietet also einen wesentlichen Vorteil gegenüber der Anwendung von Jod als Oxydationsmittel, da hier im Gegensatz zum Jod die Reaktion nicht abgebrochen wird. Auch mit dieser Methode konnte aber kein Auftreten von Thioschwefelsäure in den gelben Reaktionslösungen nachgewiesen werden.

3) Ein Vergleich der qualitativen Reaktionen der gelben Zwischenverbindungen mit Lösungen höherer Sulfane H_2S_x ($x > 4$) zeigte, dass auch bei diesen Sulfanen genau dieselben charakteristischen orange bis braun gefärbten Bleisalze bei Zusatz von Bleiacetat ausfallen wie bei der Reaktionslösung. Während die in die Reaktion eingesetzten Sulfane H_2S_2 und H_2S_3 noch

schwarze bis schwarzbraune Bleifällungen geben, ist dagegen sowohl bei denen als Vergleich dienenden höheren Sulfanen als auch bei den gelben Reaktionslösungen eine wesentliche Aufhellung der Bleiniederschläge nach orangebraun festzustellen. Eine bis jetzt für Sulfanmonosulfonsäuren typisch gehaltene Fällungsreaktion wurde also auch bei Sulfanen genügend hoher Kettenlänge festgestellt.

4) Weitere Untersuchungen zeigten, dass aus den Reaktionslösungen von Sulfanen mit schwefliger Säure hellgelbe Cadmiumsalze gefällt werden können, deren quantitative Untersuchung einen Schwefelgehalt aufwies, welcher einer Kettenlänge von etwa 4,5 bzw. 6 entspricht. Vergleichsweise wurden auch von den eingesetzten Di- und Trisulfanlösungen die Cadmiumsalze gefällt und analysiert. Sie zeigten Schwefelwerte für die erwartete Kettenlänge von 2 bzw. 3. Rein qualitativ war auch bei diesen Versuchen eine deutliche Farbaufhellung bei den Salzen mit steigender Kettenlänge von rötlich-orange nach hellgelb festzustellen. Ferner wurde beobachtet, dass bei den Salzen aller Sulfane nach einer Schwefelkohlenstoffextraktion die Schwefelwerte auf den Wert für Monosulfid zurückgehen. Dies bedeutet, dass die Cadmiumsalze der Sulfane nur wenig beständig sind.

V. Diskussion der Ergebnisse

1) Betrachtung in Bezug auf die Reaktion der Sulfane mit schwefliger Säure

Betrachtet man sämtliche bisher gefundenen Ergebnisse zunächst einmal in Bezug auf die vorher theoretisch erwogenen Reaktionsmöglichkeiten (siehe Teil III, 1, S. 12), so lässt sich jetzt folgendes aussagen:

a) Ein primärer Zerfall der Sulfane in der wässrigen Phase tritt nicht ein. Der dabei gebildete Schwefelwasserstoff müsste dabei auf jeden Fall mit dem vorliegenden überschüssigen

SO_2 Polythionsäuren ergeben, und auch der beim Zerfall gleichzeitig gebildete Schwefel sollte nach dem von M. SCHMIDT und H. HEINRICH angegebenen Mechanismus (siehe S. 9) Polythionsäuren ergeben. Es wäre also sogar eine grössere Menge an Polythionsäuren zu erwarten als bei einem mengenmässig gleichen Ansatz mit H_2S . Dass gerade das Gegenteil erfolgt, beweist mit Sicherheit, dass eine andere Reaktion eintritt, die schneller abläuft als der in Gl. (27) angenommene Zerfall.

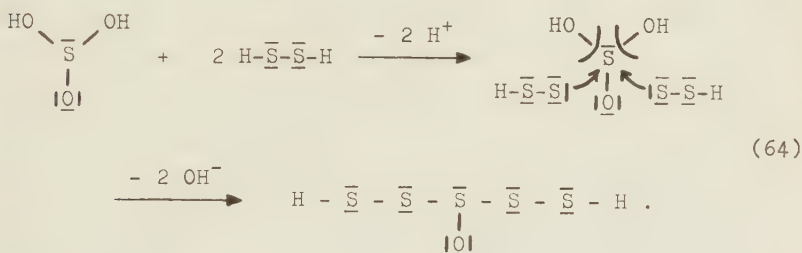
b) Auch die Annahme, dass die Sulfane H_2S_2 und H_2S_3 mit wässriger schwefliger Säure einen Sulfitabbau erleiden, so wie dies im alkalischen Medium der Fall ist, konnte nicht bestätigt werden. Wie aus Gl. (28) ersichtlich ist, müsste dabei Thio-schwefelsäure auftreten. Ein Nachweis derselben war aber weder mit Jod noch mit Dimethylsulfoxid möglich, wie genau ausgeführt wurde. Auch die erhaltenen orangebraunen Bleiniederschläge und die gelben Cadmiumsalze wären in diesem Falle nicht erklärlich.

c) Eine Formulierung der Reaktion über eine Redoxreaktion mit anschliessendem Sulfitabbau des dabei gebildeten Schwefels über Sulfanmonosulfonsäuren ist ebenfalls auszuschliessen, da es nicht gelang, die dabei zu erwartenden Sulfanmonosulfonsäuren mit Jod oder Dimethylsulfoxid zu Polythionsäuren zu oxydieren und sie deshalb im Reaktionsgemisch auch nicht haben vorliegen können. Die Möglichkeit des Ablaufs einer solchen Reaktion im Falle der Umsetzung von elementarem Schwefel mit schwefliger Säure wird durch die Versuche nicht grundsätzlich ausgeschlossen, doch sind die Sulfanmonosulfonsäuren in dem hier verwendeten Temperaturbereich wohl viel zu kurzlebig, bzw. es überwiegen andere Reaktionen.

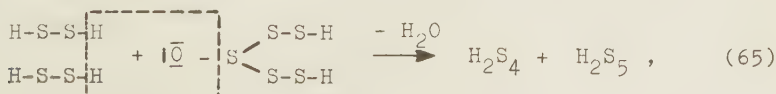
d) Ein der WACKENRODERschen Reaktion analoger Mechanismus scheidet ebenfalls aus, denn auch dabei müssten Polythionsäuren auftreten, die aber nur in geringer Menge gefunden wurden.

Die vier theoretisch betrachteten Mechanismen sind also zur Beschreibung der tatsächlich ablaufenden Vorgänge nicht geeignet. Vielmehr muss aus den experimentellen Befunden

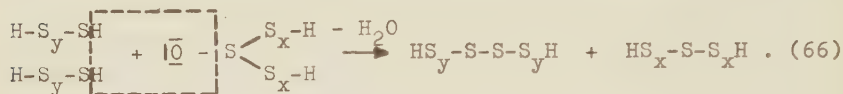
geschlossen werden, dass die Reaktion über eine langsame Oxydation der Sulfane durch die schweflige Säure über längere Schwefelketten erfolgt, die in dem Äther-Wassermedium noch löslich sind und bis zu CS_2 -unlöslichem μ -Schwefel oxydiert werden können, in der rein wässrigen Phase (bei Einsetzen der Sulfane ohne Lösungsmittel) aber alsbald als unlösliches Polysulfan (je nach den Bedingungen in mehr oder weniger grosser Menge) anfallen und so der weiteren Oxydation entzogen sind. Dabei ist etwa folgender Mechanismus anzunehmen, der am Beispiel des Disulfans dargestellt sei:



Bei Berührung mit der wässrigen Phase dissoziieren die Sulfane in H^+ - und HS_x^- -Ionen. Durch eine nucleophile Substitution werden nacheinander beide HO-Gruppen der schwefligen Säure durch HS_x -Gruppen ersetzt unter Bildung eines Zwischenproduktes der Formel $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}$ (im Falle des Disulfans z.B. $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}$), das in der Mitte einer längeren Schwefelkette einen semipolar gebundenen Sauerstoff trägt. Dieser Verbindung ist wohl auch die gelbe Farbe der Lösungen zuzuschreiben, ihrem polaren Charakter die Löslichkeit in dem Wasser-Äthermedium. Wegen der Unbeständigkeit einer Konfiguration mit semipolarem Sauerstoff an einer Schwefelkette reagiert diese Verbindung dann schnell weiter entweder mit weiterem Sulfan unter Bildung von Tetrasulfan und Pentasulfan (im Falle des Disulfans) nach der Gleichung



oder mit anderen endständigen HS-Gruppen bereits gebildeter längerer Schwefelketten nach der allgemeinen Gleichung



Die bei den Vorgängen gebildeten höheren Sulfane reagieren dann in dem Wasser-Äthermedium ihrerseits sofort wieder mit schwefliger Säure nach dem oben angegebenen Schema (Gl. 64) zu höherkettigen Verbindungen $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}$, so dass eine langsame vollständige Oxydation zu kettenförmigem Schwefel resultiert.

Durch einen derartigen Mechanismus über höherkettige Verbindungen sind dann sowohl die orangebraunen Bleisalze erklärlich als auch die aus den Lösungen gefällten Cadmiumsalze. Ferner wird verständlich, dass bei der Jodoxydation der Zwischenverbindungen hochkettige Produkte erhalten wurden, welche bei Jodzusatz im Anfangsstadium der Reaktion noch teilweise aus Polysulfanen bestehen, wie wieder deren typische Reaktion mit Bleiacetat zeigte, in einem fortgeschrittenen Stadium der Reaktion, bei dem die Oxydation durch die schweflige Säure bereits weitgehend erfolgt ist, aber nur noch CS_2 -unlöslichen μ -Schwefel liefert.

Dass die Sulfane nicht spontan zerfallen, wie dies bei Berührung mit einer wässrigen Phase eigentlich zu erwarten ist, wäre durch eine momentane Bildung eines dem Thioschwefelsäure- SO_2 -Komplex analogen $[\text{H-S-S} \cdot (\text{SO}_2)_x]^-$ -Komplex zu erklären, der dann nur langsam mit der schwefligen Säure reagiert. Diese Annahme gäbe ebenfalls eine Erklärung für die Gelbfärbung der Lösungen, die ja nicht zwingend den Verbindungen $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}$ zugeschrieben werden muss.

2) Betrachtung in Bezug auf die Reaktionen in der WACKENRODERschen Flüssigkeit

Aus den bisher beschriebenen Tatsachen lassen sich noch folgende Rückschlüsse in Bezug auf die Vorgänge bei der Reaktion von H_2S mit SO_2 ziehen:

a) Die Bildung der Hauptmenge der Polythionsäuren bei der Reaktion von H_2S mit SO_2 muss auf einem anderen Weg erfolgen als durch Sulfitabbau des intermediär auftretenden fein verteilten Schwefels, der durch Reduktion des SO_2 durch H_2S entstand, da nach einem solchen Mechanismus auch bei einer Reaktion von H_2S_2 (bzw. H_2S_3) mit SO_2 Polythionsäuren in sogar noch grösseren Mengen auftreten müssten. Denn auch bei dieser Reaktion liegt sicher fein verteilter Schwefel neben überschüssiger schwefliger Säure vor. Der Sulfitabbau des Schwefels ist wohl bei der WACKENRODERschen Reaktion eine Nebenreaktion und erklärt die in geringen Mengen bei der Reaktion der Sulfane mit schwefliger Säure anfallenden Polythionsäuremengen.

b) Bei der WACKENRODERschen Reaktion muss also die Bildung der Hauptmenge der Polythionsäuren doch über ein anderes Zwischenprodukt erfolgen als nur über Schwefel. Dabei sagen allerdings die beschriebenen Versuche noch nichts über die Natur dieses Zwischenproduktes aus, sondern beweisen nur die Tatsache, dass es auftreten muss.

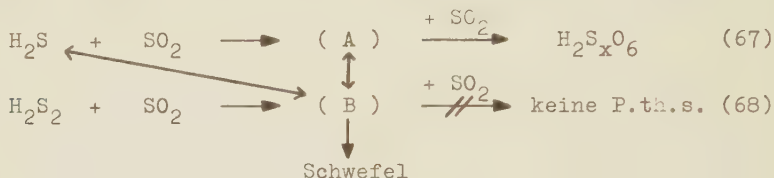
3) Zusammenfassende Darstellung

Vergleichsweise sind die bisher geschilderten Verhältnisse etwa so darzustellen:

H_2S reagiert mit SO_2 unter Bildung einer instabilen Zwischenverbindung (A), die mit überschüssiger schwefliger Säure weiterreagiert zu den Polythionsäuren.

H_2S_2 dagegen reagiert mit SO_2 unter Bildung einer anderen, gelb gefärbten Zwischenverbindung (B), die aber mit schwefliger

Säure keine Polythionsäuren bilden kann, sondern nur Schwefel ergibt. H_2S_3 und die höheren Sulfane reagieren genauso wie das Disulfan. Im folgenden Schema sind die Verhältnisse für das Disulfan dargestellt:



Wählt man die Bedingungen so, dass die gelbe Zwischenverbindung B gleichzeitig entstehen kann oder nebenbei schon vorliegt, wenn H_2S mit SO_2 zur Reaktion gebracht wird, so wird unter geeigneten Bedingungen die Bildung von Polythionsäuren aus H_2S und SO_2 weitgehend verhindert. Diese Erscheinung kann nur so erklärt werden, dass das Zwischenprodukt (B) entweder mit H_2S selbst oder mit dem Zwischenprodukt (A) in Wechselwirkung tritt, wie in dem Schema durch Pfeile angedeutet ist.

Dass für das Zwischenprodukt (B) eine Schwefelkette mit endständigen HS-Gruppen und einem an einem S-Atom semipolar gebundenen Sauerstoff anzunehmen ist, wurde bereits diskutiert. Weitere Versuche sollten Aufschluss über das Prinzip der erwähnten Reaktionshemmung geben, was dann auch Schlüsse auf die Natur des Zwischenproduktes (A) ermöglichen sollte.

VI. Versuche zur Aufklärung der durch die Sulfane bewirkten Reaktionshemmung der Reaktion von H_2S mit SO_2

1) Theoretisch denkbare Hemmungen

Eine eben erwähnte Wechselwirkung, die die Verhinderung der Reaktion von H_2S mit SO_2 zu den Polythionsäuren bewirken kann, wäre entweder denkbar als Redoxreaktion zwischen (A) und (B), oder als eine Oxydation des H_2S durch (B) zu Schwefel,

bevor der Schwefelwasserstoff unter Bildung des Schlüsselproduktes (A) reagieren kann. Bei einer Annahme derartiger Störmechanismen sollte es möglich sein, dieselbe Störung der Reaktion von H_2S mit SO_2 zu erreichen durch Zusatz von anderen Stoffen, die an Stelle von (B) genauso oxydierend bzw. reduzierend wirken können. Auf Grund solcher Überlegungen wurden bei den folgenden Versuchen verschiedene Oxydations- und Reduktionsmittel der Reaktion von SO_2 mit H_2S zugesetzt und untersucht, inwiefern die Bildung von Polythionsäuren durch sie beeinflusst wird.

2) Versuche zur Hemmung der Reaktion durch Oxydationsmittel

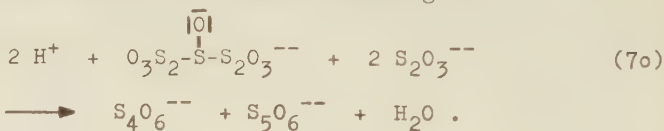
a) Allgemeines

Die nach den bisherigen Überlegungen wahrscheinlichste Art der Reaktionshemmung ist eine oxydierende Wirkung des Zwischenproduktes (B), welche durch eine Annahme der Formel $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}$ mit semipolar gebundenem Sauerstoff ohne weiteres erklärlich wäre. Es sollte deshalb versucht werden, zu einer ähnlichen hemmenden Wirkung durch Zusatz anderer gleichartig gebauter Stoffe zu gelangen. Das Grundgerüst mit der Konfiguration -S-SO-S- ist jedoch bis jetzt nicht in isolierter Form bekannt. Es ist ihm aber sicher eine oxydierende Wirkung zuzuschreiben, wie aus verschiedenen Umsetzungen hervorgeht, bei denen eine -S-SO-S- Gruppierung intermediär angenommen werden kann.

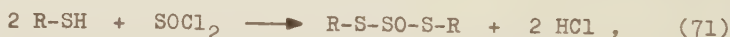
So ergab nach Untersuchungen von TH. SAND ⁵⁸⁾ eine Umsetzung von SOCl_2 mit Natriumthiosulfat eine Mischung von Tetra- und Pentathionat, wobei man als Primärreaktion eine Umsetzung nach folgender Gleichung annehmen kann:



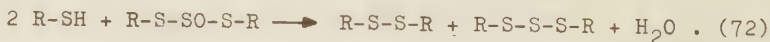
worauf dieses Zwischenprodukt weiteres Thiosulfat in Tetrathionat überführt und selbst Pentathionat ergibt:



Auch bei organischen Derivaten muss man nach einem analogen Schema ein ähnliches Zwischenprodukt annehmen. So liefert die Umsetzung von Merkaptanen mit SOCl_2 eine Mischung von Disulfid und Trisulfid ⁵⁹⁾, wobei wohl wieder der erste Schritt unter Bildung der Sulfoxydgruppe verläuft:



wobei diese Verbindung aber nicht gefasst werden kann, sondern mit weiterem Merkaptan reagiert:



Da also das Grundgerüst -S-SO-S- für die hier durchzuführenden Versuche nicht zur Verfügung stand, blieben als Vergleichsstoffe nur ähnlich gebaute Verbindungen, so das Thionylchlorid selbst oder organische Sulfoxyde.

b) Umsetzung bei Gegenwart von Thionylchlorid

Als einfachste Möglichkeit, eine Hemmung der Reaktion in dem angegebenen Sinn zu erreichen, wurden zunächst gleichzeitig eine wässrige H_2S -Lösung und eine ätherische SOCl_2 -Lösung unter Rühren zu überschüssiger schwefliger Säure getropft. Zwar war dabei mit einer schnellen Hydrolyse des SOCl_2 zu rechnen, was dann natürlich das Verschwinden einer Oxydationswirkung zur Folge hat. Da aber das SOCl_2 im Überschuss gegenüber H_2S vorlag (6 : 1), und die beiden Eintropfrohren so nahe wie möglich beieinander lagen, konnte trotzdem mit der gewünschten Wirkung gerechnet werden. Die Versuche zeigten aber (Versuch 83), dass dieselbe Menge an Polythionsäuren entstand wie bei einer Umsetzung ohne SOCl_2 .

Um das Verschwinden der Oxydationswirkung durch die Hydrolyse des SOCl_2 weitgehend zu verhindern, wurde in einem weiteren Versuch umgekehrt eine wässrige H_2S -Lösung zu einem grossen Überschuss an ätherischer SOCl_2 -Lösung zugetropft. Dabei sollte die notwendige Menge H_2SO_3 erst im Laufe der Reaktion entstehen und nebenbei noch SOCl_2 vorliegen. Aber auch hierbei wurde die der H_2S -Menge entsprechende Menge Polythionsäuren gefunden (Versuch 84). Um möglichst doch ein Vorliegen von SOCl_2 neben dem zur Reaktion gelangenden H_2S zu erreichen, wurde schliesslich eine ätherische Lösung von H_2S mit einem 9-fachen Überschuss an SOCl_2 versetzt und diese Mischung zu schwefliger Säure getropft. Doch auch in diesem Falle wurde keine wesentliche Abnahme der Polythionsäuremenge beobachtet (Versuch 86). Hier ist zu bemerken, dass Mischungen von SOCl_2 mit ätherischem H_2S sofort eine tiefgelbe Färbung der Lösung ergaben, die langsam heller wurde. Nach 1 Std. hatte sich gelber plastischer μ -Schwefel ausgeschieden (CS_2 -unlöslich), die Lösung enthielt aber immer noch freien Schwefelwasserstoff (Versuch 85). Eine genauere Untersuchung sollte aber hier nicht vorgenommen werden. Es genügte, festzustellen, dass H_2S tatsächlich noch unter den Bedingungen von Versuch 86 neben SOCl_2 vorlag und dass dessen Reaktion zu Polythionsäuren durch das SOCl_2 nicht gehindert wurde.

c) Umsetzung bei Gegenwart von Dimethylsulfoxid

Während wohl wegen der grossen Hydrolyseempfindlichkeit ein Nachweis der Reaktionshemmung durch einen an Schwefel semipolar gebundenen Sauerstoff durch Thionylchlorid nicht möglich ist, sollte dies ein organisches Sulfoxid ermöglichen, da ein solches in Wasser beständig ist und die $-\text{SO}-$ Gruppe also immer vorliegt. Es wurde Dimethylsulfoxid verwendet, bei dem eine ähnliche oxydierende Wirkung bei früheren Versuchen durch Umsetzung mit Thioschwefelsäure bereits nachgewiesen wurde. Eine qualitative Umsetzung mit H_2S -Lösung zeigte ebenfalls eine langsame Schwefeltrübung, wobei jedoch nach Stunden noch H_2S nachgewiesen werden konnte. Erst nach 12 Stunden war

die Reaktion auf H_2S völlig negativ (Versuch 87). Eine evtl. nachzuweisende Reaktionshemmung kann somit nicht am H_2S selbst angreifen, da diese Reaktion viel zu langsam verläuft, sondern würde eine Oxydation des Zwischenproduktes (A) beweisen. Die Versuche zeigten jedoch (Versuch 88), dass eine Verhinderung der Reaktion von H_2S mit SO_2 durch das Dimethylsulfoxid nicht erfolgt, sondern dass ganz im Gegenteil noch eine grössere Menge an Polythionsäuren auftritt als bei einem Vergleichsversuch, wobei sich die mittlere Kettenlänge der beobachteten Polythionsäuren auf das Tetrathionat hin verschob. Dies bedeutet, dass Dimethylsulfoxid das Zwischenprodukt (A) nicht oxydiert, sondern lediglich die bei der Reaktion nebenbei gebildete Thioschwefelsäure abfängt.

3) Versuche zur Hemmung der Reaktion mit Reduktionsmitteln

Ausser einer oxydativen Einwirkung von (B) auf (A) wäre schliesslich noch die Möglichkeit der Reaktionshemmung durch eine Reduktion durch (B) oder auch durch H_2S_x denkbar. In einem solchen Falle müsste ein Zusatz von Reduktionsmitteln dieselbe Störung erreichen.

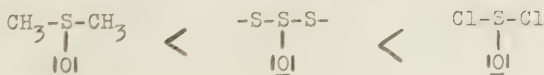
Um die Möglichkeit zu haben, das Reduktionsmittel zu beliebigen Zeiten aus den Reaktionslösungen zu entfernen, wurde zunächst Zink verwendet. In vergleichenden Versuchen wurde jeweils eine Reaktion von H_2S mit SO_2 durchgeführt, wobei immer im einen Versuch metallisches Zink verschiedener Verteilungsgrade bei kräftigem Rühren in der SO_2 -Lösung vorlag, im Vergleichsversuch das Zink aber erst nach erfolgter Polythionsäurebildung (also nach Beendigung der H_2S -Zugabe) und deren quantitativer Bestimmung zugesetzt wurde. Während im ersten Versuch (a) sofort nach Beendigung des Zutropfens das Zink aus den Lösungen entfernt wurde, liess man das Zink in den vergleichenden Versuchen (b) genau so lange auf die Lösung einwirken, als dies beim ersten Versuch der Fall war. Sinn dieser Vergleichsversuche war es, durch Veränderung der Reduktions-

kraft des Zinks (Verteilungsgrad und p_H -Wertänderung) Bedingungen herauszufinden, bei denen bei Versuch a keine Polythionsäuren gebildet werden, die bei Versuch b entstandenen Polythionsäuren aber noch nicht reduziert werden. Damit wäre bewiesen, dass ihre Bildung durch ein Reduktionsmittel gehemmt werden kann. Dies gelang jedoch nicht. Entweder wurde beim Vergleichsversuch etwa dieselbe Menge Polythionsäuren gefunden (z.B. beim Zusatz von Zn-Spänen beim p_H -Wert der schwefligen Säure), oder aber auch die bereits gebildete Polythionsäuremenge wieder reduziert (z.B. Zn-Staub in schwefliger Säure oder Zn-Späne in verschiedener H_2SO_4 -Konzentration) (Versuche 89 bis 91). In anderen Versuchen wurde der Reaktion als Reduktionsmittel in saurer Lösung Ameisensäure, phosphorige Säure oder Natriumdithionit zugesetzt. Es konnte jedoch in keinem Fall eine Verhinderung der Reaktion beobachtet werden.

4) Diskussion der Ergebnisse

Eine Durchführung der Reaktion von H_2S mit SO_2 in einem stark reduzierenden Medium (nasc. Wasserstoff bei geeigneten Bedingungen, phosphorige Säure, dithionige Säure) führte trotz Anwesenheit dieser Reduktionsmittel zu einer Bildung von Polythionsäuren. Der Versuch einer Reduktion des Zwischenproduktes (A) führte also nicht zu einer Reaktionsverhinderung.

Andererseits konnte aber auch kein direkter Beweis dafür erbracht werden, dass die beschriebene Reaktionshemmung auf eine Oxydation des Zwischenproduktes (A) durch die postulierte -S-SO-S- Gruppe erfolgt. Da die oxydierende Wirkung eines semipolar an Schwefel gebundenen Sauerstoffs von der relativen positiven Ladung des Schwefels abhängt (je positiver dieser ist, desto leichter wird das Bindungselektronenpaar zum Schwefel hinübergezogen und somit die Ablösung des Sauerstoffs als O erleichtert), so kann gesagt werden, dass in der Reihe



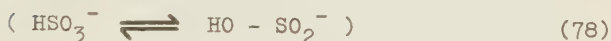
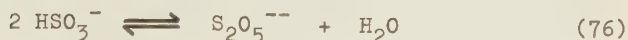
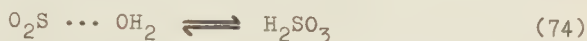
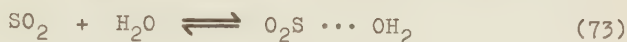
die oxydierende Wirkung stark zunehmen muss. Denn beim Dimethylsulfoxid übt die Hyperkonjugation der beiden Methylgruppen einen negativierenden Effekt auf das Schwefelatom aus, was eine Polarisierung der S-O-Bindung mehr zum Sauerstoff hin bedingt und eine Ablösung des O-Atoms ohne Bindungselektronenpaar erschwert. Bei der Konfiguration -S-SO-S- (so z.B. bei den hier diskutierten Verbindungen $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}$) wird keine solche negativierende Wirkung auf den Schwefel ausgeübt, d.h. es muss eine stärkere oxydierende Wirkung vorhanden sein als beim $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Beim Thionylchlorid schliesslich positivieren die beiden Chloratome den Schwefel stark, so dass eine leichte Ablösung des Sauerstoffs zu erwarten wäre.

Während nun das Dimethylsulfoxid als Modellsubstanz hier nicht geeignet war, weil es zu wenig oxydierend wirkt (die Oxydation von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ konnte noch erreicht werden, die von (A) nicht mehr), war das SOCl_2 unbrauchbar wegen seiner grossen Hydrolysegeschwindigkeit. Obwohl also aus den genannten Gründen der Nachweis einer oxydierenden Wirkung der Verbindungen $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}$ auf die Zwischenverbindung (A) durch einen Vergleich mit anderen Verbindungen nicht möglich war, ist ihnen doch eine starke Oxydationswirkung zuzuschreiben und damit auch die diskutierte Reaktionshemmung. Dies direkt zu beweisen wäre erst möglich, wenn die Verbindungen $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}$ selbst rein isoliert werden könnten.

VII. Theoretische Deutung des Unterschieds der Reaktionsweisen des H_2S und der Sulfane

Um zu einer Erklärung der beiden beschriebenen Tatsachen zu gelangen, dass einerseits H_2S mit SO_2 völlig anders reagiert als die Sulfane, und dass andererseits bei gleichzeitiger Anwesenheit der Sulfane die Reaktion des H_2S mit SO_2 mehr oder weniger gehemmt wird, sollen zunächst einmal kurz die Verhältnisse skizziert sein, die in wässriger schwefliger Säure vorliegen, sowie die Unterschiede angegeben werden, die zwischen H_2S und den höheren Gliedern der Reihe bekannt sind.

Die jüngsten Arbeiten über die Verhältnisse in wässriger schwefliger Säure stammen von A. SIMON und Mitarbeitern ^{60, 61, 62, 63}). Diese Autoren gelangten durch spektroskopische Untersuchungen zunächst der Lösungen von Disulfiten und dann davon ausgehend auch von Lösungen des SO₂ in Wasser zu der Formulierung folgender Gleichgewichte in dem System SO₂ / H₂O:



Daraus ist ersichtlich, dass neben gelöstem SO₂ hauptsächlich S₂O₅⁻⁻- und HSO₃⁻-Ionen (diese mit HS-Bindungen) neben geringen Mengen SO₃⁻⁻- und HO-SO₂⁻-Ionen vorliegen. Welche all dieser Molekeln nun primär mit H₂S bzw. mit H₂S_x reagiert, lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Die SO₃⁻⁻-Ionen sind jedoch ebenso ziemlich sicher auszuschliessen wie die S₂O₅⁻⁻-Ionen, denn in alkalischem Medium liegen diese allein vor, reagieren aber dabei mit Schwefelwasserstoff bzw. Sulfidionen nicht. Bevor diese Frage jedoch weiter diskutiert wird, seien erst die hier in Frage kommenden Eigenschaften der Sulfane nochmal kurz erwähnt.

Neben den Änderungen der physikalischen Eigenschaften (Fp. und Kp.) ist wohl der deutlichste chemische Unterschied zwischen dem Monosulfan und seinen höheren Homologen die starke Verschiedenheit der Dissoziationskonstanten, d.h. also der Acidität. Schon aus der sehr verschiedenen Basizität von Lösungen der Natriumsalze von Sulfanen und H₂S kann man auf diesen Unterschied schliessen ⁶⁴). Die vor kurzem durchgeführten direkten Aciditätsbestimmungen der Sulfane von

G. SCHWARZENBACH und A. FISCHER ¹⁸⁾ zeigten dann ebenfalls ein starkes Ansteigen der Acidität beim Übergang von H_2S zu H_2S_2 und den höheren Sulfanen.

Es ist nun naheliegend, diese starke Zunahme der Acidität auch in Zusammenhang zu bringen mit dem hier zu diskutierenden unterschiedlichen Verhalten gegenüber SO_2 . Bei einem Zusatz von Protonen zu den SO_2 - H_2O -Gleichgewichten (Gl. 73 bis 78) resultiert nämlich sicher eine Linksverschiebung primär von (75) und (77) und dadurch bedingt sekundär auch der anderen Gleichgewichte zu Gunsten einer Bildung von undissoziierter H_2SO_3 und von SO_2 . Dies formulierten auch schon A. SIMON und K. WALDMANN bei der Untersuchung des Phänomens der "Zeitreaktion" in Bisulfitlösungen ⁶²⁾. Sie erklärten die allmähliche SO_2 -Bildung durch eine Oxydation von HSO_3^- zu HSO_4^- , was eine Protonenzunahme im System bewirkt (weil die zweite Dissoziationskonstante der Schwefelsäure grösser ist als die der schwefligen Säure) und damit auch die erwähnte Linksverschiebung.

Will man die Reaktion der Sulfane nicht überhaupt über eine direkte Reaktion mit dem SO_2 selbst formulieren, so liegt eine Formulierung mit der zwischendurch sicherlich gebildeten undissoziierten H_2SO_3 nahe, die, da ja S-S-H⁻-Ionen gleichzeitig neben Protonen zugesetzt werden (bzw. sich bei Zusatz sofort bilden), momentan mit diesen Ionen unter Austausch gegen die HO-Gruppe reagieren könnte, wie dies in Gl.(64) Seite 59 bereits dargestellt wurde.

Zwar haben M. SCHMIDT und B. WIRRWOLL bewiesen ⁶⁵⁾, dass bei der freien schwefligen Säure mit Sicherheit auch die unsymmetrische Form $\text{H-SO}_2\text{-OH}$ existiert, doch schlossen diese Versuche ein tautomeres Gleichgewicht mit der symmetrischen Form nicht aus, so dass die obige Formulierung wohl denkbar wäre. Genau so wie der Mechanismus der Bildung des Disulfits auf Grund des Nachweises einer S-O-S-Konstitution in diesem Ion von A. SIMON ⁶³⁾ zwingend über das HO-SO_2^- -Isomere des Hydrogensulfits formuliert werden musste gemäss



obwohl das HO-SO_2^- -Ion gar nicht spektroskopisch nachweisbar war, sondern nur immer wieder in kleinsten Mengen nachgebildet wurde, genau so lässt sich mit Berechtigung auch formulieren, dass die symmetrische Form der H_2SO_3 reagiert wie angegeben.

Der Unterschied der Reaktionsweise des H_2S ist aber nun sicher nicht darauf zurückzuführen, dass dieser auf Grund der geringen Dissoziation keine Protonen liefern und somit keine Linksverschiebung der Gleichgewichte hervorrufen kann (die Reaktion verlief genau so unterschiedlich bei Zusatz von Schwefelsäure zu der Reaktion des H_2S), sondern ist nur so zu erklären, dass neben viel undissoziiertem H_2S nur sehr geringe Mengen an HS^- -Ionen vorliegen, welche analog der oben angegebenen Reaktion der S-S-H^- -Ionen reagieren könnten. Dabei wird durch eine Erhöhung der Protonenkonzentration in dem Reaktionssystem noch eine weitere Verarmung der Lösung an H-S^- -Ionen hervorgerufen, da das Gleichgewicht



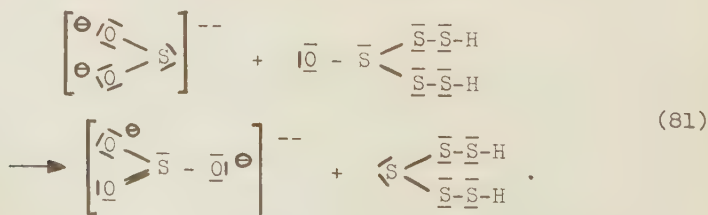
dadurch ebenfalls nach links verschoben wird. Eine solche Zunahme der Protonenkonzentration erfolgt z.B. während der Reaktion des H_2S mit SO_2 durch die Bildung der Polythionsäuren, welche als starke Säuren unter Dissoziation Protonen liefern können.

Durch diese Betrachtungsweise wird natürlich auch verständlich, warum ein Säurezusatz zu den Reaktionen des H_2S mit SO_2 nicht etwa eine den Sulfanen analoge Reaktionsweise des Schwefelwasserstoffs zur Folge haben kann (d.h. also Abnahme der Polythionsäurebildung zu Gunsten der Schwefelbildung), sondern eher noch die typische Reaktionsweise des Schwefelwasserstoffs unterstützt wird.

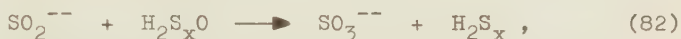
Zusammenfassend kann also über den Unterschied der Reaktionsweisen von H_2S einerseits und höheren Sulfanen andererseits mit schwefliger Säure gesagt werden, dass dieser Unterschied dann verständlich wird, wenn man die Reaktion des H_2S über die undissoziierte Molekel formuliert, die der Sulfane aber über deren Anionen, welche mit der undissoziierten Form der symmetrischen schwefligen Säure H_2SO_3 unter Austausch gegen deren HO-Gruppen reagieren.

Zur Frage der Natur des Zwischenproduktes (A) wird auf Grund der beschriebenen Reaktionen gefordert, dass es aus H_2S und H_2SO_3 direkt entstehen muss und dann zu Polythionsäuren weiterreagiert, dass es aber andererseits durch eine Oxydation aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann. Da das Zwischenprodukt sicher eine niedere Sauerstoffsäure des Schwefels sein muss, kommen etwa H_2SO , H_2SO_2 oder $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ in Frage. Das Auftreten von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ wurde durch die erwähnten Versuche von H. B. v. d. HEIJDE ausgeschlossen ⁴⁹⁾, während dem H_2SO wohl eher selbst eine oxydierende Wirkung zugeschrieben werden muss, wie sowohl frühere Versuche zeigten ⁶⁶⁾, als auch ein Vergleich mit der hier beschriebenen Oxydationswirkung von Dimethylsulfoxid dies zu bestätigen scheint.

Somit erscheint die Annahme des Auftretens von Sulfoxylsäure H_2SO_2 als Zwischenprodukt (A) bei der Reaktion von H_2S mit SO_2 sehr wahrscheinlich, was sich auch gut in die hier gefundenen Tatsachen einordnen lässt. Vor allem wäre durch diese Annahme der Mechanismus der beschriebenen Reaktionshemmung ohne weiteres so zu erklären, wie folgende Gleichung (wieder am Beispiel des Disulfans) zeigt:



Da das Sulfoxylatanion am Schwefel zwei freie Elektronenpaare trägt, ist es besonders geeignet für die Aufnahme des von den angenommenen Zwischenverbindungen H_2S_xO abgegebenen Sauerstoffs, wobei dieser Sauerstoff das Bindungselektronenpaar am Schwefel zurücklässt und sich mit seiner Elektronenlücke an eines der Elektronenpaare des Sulfoxyllats anlagert unter Bildung des Sulfitanions. Durch diesen Vorgang, der allgemein so zu formulieren ist:



wäre dann die mehrfach diskutierte Wechselwirkung zwischen den angenommenen Zwischenverbindungen (A) und (B) erklärlich.

Die Bildung der ganzen Reihe der Polythionsäuren bei der Reaktion von H_2S mit überschüssiger schwefliger Säure wäre demnach also am besten nach dem von E. BLASIUS und W. BURMEISTER ⁵⁰⁾ angenommenen Reaktionsschema verständlich. Wie bereits früher erwähnt, diskutierten diese Autoren ebenfalls schon das Auftreten von Sulfoxylsäure als erstes Zwischenprodukt bei der genannten Umsetzung. über den Mechanismus der Bildung der H_2SO_2 kann aus den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen nichts ausgesagt werden.

C. Beschreibung der Versuche

I. Darstellung und Analyse der Sulfane

Versuch 1

Zweck: Darstellung von rohem Polyschwefelwasserstoff (Rohöl).

Durchführung: In einem 2 l Rundkolben werden 500 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ mit 250 g Schwefelblumen 3 Std. lang auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln erwärmt. Dabei schmilzt das Sulfid in seinem Kristallwasser und löst den grössten Teil des Schwefels unter Farbvertiefung auf. Die erkaltete dunkelrotbraune Schmelze wird mit 400 ml Wasser verdünnt. Dann saugt man rasch von Schwefelresten und Verunreinigungen ab und füllt das Filtrat zu 1 Liter auf.

Zur Säurezersetzung füllt man in ein 5 l Becherglas, das von aussen gut mit Eis-Kochsalz gekühlt ist, nacheinander 2 kg fein gemahlenes Eis und 2 l reine conc. Salzsäure. Nachdem die Säure eine Temperatur von -15 bis -20°C angenommen hat, wird unter starkem Rühren im Verlauf von etwa 1 1/2 Stunden aus einem Tropftrichter, dessen Ausflussrohr etwa 2 cm in die Flüssigkeit eintaucht, die Polysulfidlösung zugetropft.

Während der Umsetzung verwandelt sich die wässrige Schicht in eine milchig weisse Schwefelemulsion, während sich das gebildete Rohöl am Boden absetzt. Man trennt das Öl im Scheidetrichter, trocknet über Nacht mit P_4O_{10} und filtriert über Glaswolle ab. Man erhält etwa 150 ml Öl. Die Ausbeute ist besonders gut, wenn man statt mit Eis-Kochsalz mit CO_2 -Methanol kühlt, so dass die Temperatur gut auf -20°C gehalten werden kann.

Ergebnis: Rohes Polysulfan erhält man durch Säurezersetzung von wässriger Natriumpolysulfidlösung.

Versuch 2

Zweck: Darstellung von Disulfan und Trisulfan durch Crackdestillation von rohem Polysulfan.

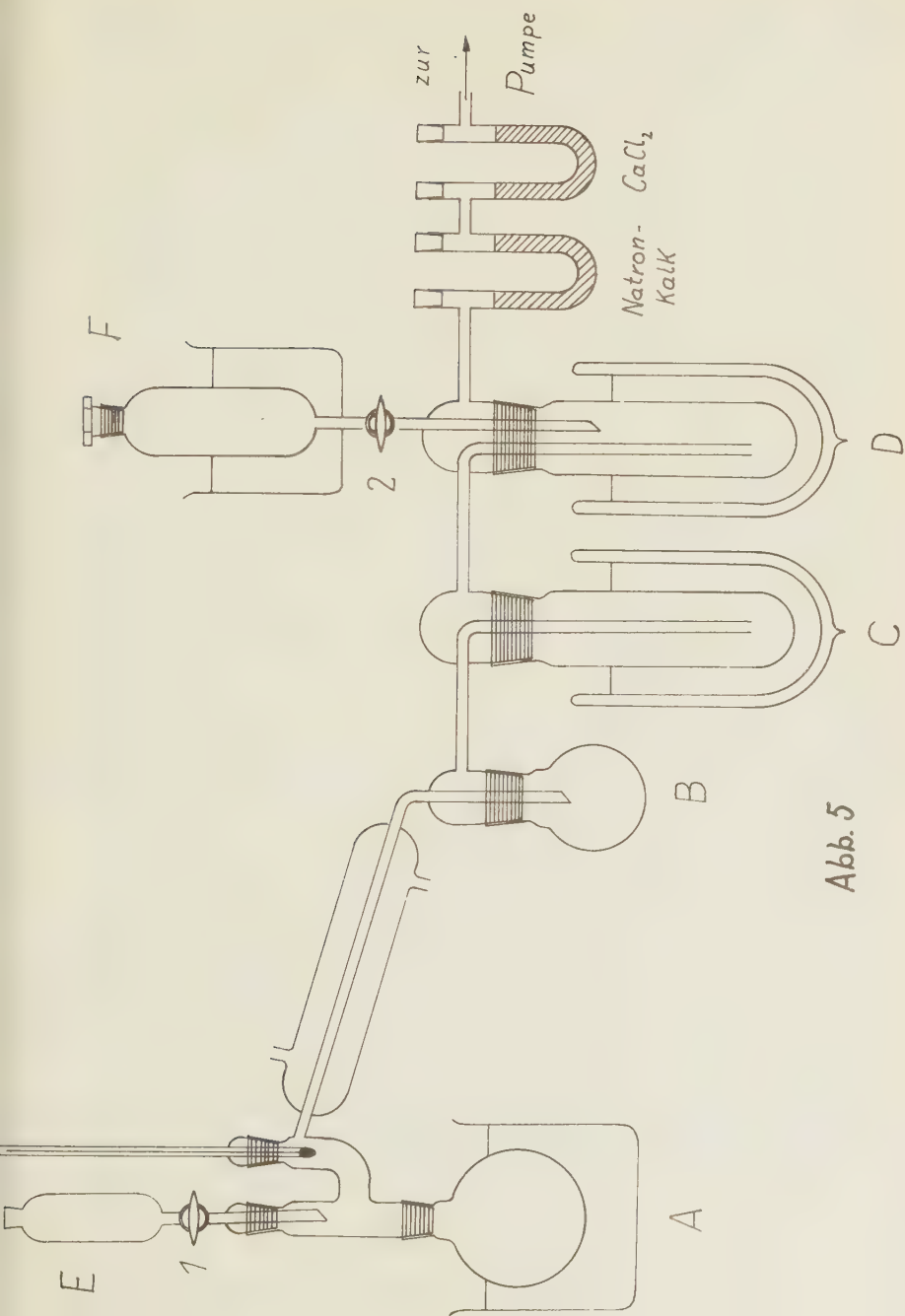


Abb. 5

Durchführung: Verwendet wird die in Abb. 5 gezeigte Apparatur, deren Einzelteile zuerst gründlich mit conc. HCl ausgekocht oder mit heisser conc. HCl mehrmals gespült werden müssen. Nach Waschen mit dest. H_2O werden sie sorgfältig getrocknet. Ausserdem ist nur Jenaer Glas zu verwenden. Dies ist notwendig, weil schon geringe Spuren von Alkali auf die Sulfane zer- setzend wirken. Alle Schliffe werden mit Siliconfett gedichtet. Zunächst wird Kolben A in einem Paraffinbad auf $110^{\circ} C$ erwärmt, während gleichzeitig die Apparatur mit der Wasserstrahlpumpe auf 12 bis 15 mm Hg evakuiert wird. Dann lässt man über E 15 ml H_2S_x einfliessen. Nach kurzer Zeit beschlägt sich der Kühler mit feinen Tröpfchen und in der auf Zimmertemperatur befindlichen Vorlage B sammelt sich das Trisulfan an, während Disulfan in der mit CO_2 gekühlten Falle C kondensiert wird. Falle D bleibt noch auf Zimmertemperatur. Im Laufe von 20 Min. steigert man die Badtemperatur von A auf $125^{\circ} C$. Danach wird durch E eine neue Portion von 15 ml Rohöl zugegeben, die eben- so wie die erste langsam innerhalb von 20 Min. auf $125^{\circ} C$ erhitzt wird.

Nach Crackung von 2 Portionen kühlt man D auf $-78^{\circ} C$ und er- wärmt langsam C, worauf sich das gesamte H_2S_2 in D kondensiert. Durch diese anschliessende nochmalige Destillation wird ein nahezu H_2S_3 -freies Produkt erhalten (siehe Analysenmethode). Dann wird durch Hahn 2 langsam Äther eingetropft, der im ver- schlossenen Tropftrichter F (um Einkondensieren von Wasser zu vermeiden) schon vorgekühlt wurde durch ein um F liegendes CO_2 -Methanol-Kühlbad. Durch die Auflösung des H_2S_2 in Äther (dem zur Stabilisierung für das H_2S_2 etwa 1 ml ungefähr 6 n trockener ätherischer HCl zugesetzt war) im geschlossenen System und bei tiefer Temperatur wird eine Erwärmung des H_2S_2 bzw. ein Zusammenbringen mit Zersetzungskatalysatoren (Staub usw.) oder Feuchtigkeit vermieden, was ohne Anwendung des be- schriebenen Lösungsvorganges oftmals eine stürmische Zer- setzung des H_2S_2 zur Folge hatte.

Nun unterbricht man die Leitung zur Pumpe und lässt über das Calciumchlorid- und Natronkalkrohr Luft in die Apparatur strömen. Dabei ist darauf zu achten, dass das Einleitungsrohr

in Falle D nicht bis in die ätherische Lösung reicht. Nach dem Erwärmen von Falle D auf Zimmertemperatur kann nun auch Kolben B abgenommen und das weniger zersetzliche Trisulfan in Äther gelöst werden.

Man erhält etwa 2 ml H_2S_2 und 3 ml H_2S_3 aus 15 ml frischem Rohöl. Bei älterem Rohöl verschiebt sich die Ausbeute zu Gunsten des Disulfans. Vor einer neuen Crackung wird der heisse flüssige Rückstand aus Kolben A ausgeleert, worauf er alsbald erstarrt.

Bei Weiterverarbeitung der Sulfane ohne Lösungsmittel unterbleibt der Ätherzusatz. In diesem Falle erwärmt man die Falle D nach dem Cracken langsam auf Zimmertemperatur und kann dann aus Falle D und Kolben B die beiden Sulfane mit einer mit conc. HCl gut ausgekochten Pipette pipettieren.

Die ätherischen Lösungen enthalten (besonders beim Disulfan) trotz stabilisierender HCl nach kurzer Zeit Schwefelwasserstoff. Um die Versuchsergebnisse nicht zu verfälschen, wurden sie vor jedem Versuch zuerst am Vakuum frisch destilliert.

Ergebnis: Man erhält H_2S_2 und H_2S_3 durch Crackdestillation von rohem Polyschwefelwasserstoff.

Versuch 3

Zweck: Bestimmung des Gehaltes der ätherischen Sulfanlösungen.

Durchführung: 1 ml der zu untersuchenden Lösung wird in eine genau vorgegebene Menge n/10 Jodlösung pipettiert, die etwas NaHCO_3 enthält, und der Titrierkolben sogleich gut verschlossen. Man lässt etwa 5 Min. stehen und schüttelt dabei mehrmals gut durch, bis sich alles im Gasraum befindliche H_2S mit dem Jod umgesetzt hat. Zum Schluss wird das restliche Jod mit n/10 Thiosulfat zurücktitriert. Dabei wird nur der Gehalt des Sulfans an H_2S erfasst, weil das Sulfan in H_2S und Schwefel zerfällt. 1 ml n/10 Jodlösung entspricht 1/10 mval Sulfan, d.s. entweder 1,704 mg H_2S oder 3,302 mg H_2S_2 oder 4,911 mg H_2S_3 . Für 1 ml H_2S_2 -Lsg. wurden z.B. 17,7 ml n/10 Jod verbraucht, was 60,3 mg H_2S_2 entspricht.

Ergebnis: Der Gehalt ätherischer Sulfanlösungen lässt sich durch Titration mit n/10 Jodlösung ermitteln.

Versuch 4

Zweck: Bestimmung der Kettenlänge von in Äther gelösten Sulfanen mittels Sulfitabbau.

Durchführung: 1 ml der zu untersuchenden ätherischen Sulfanlösung wird in etwa 30 ml einer frisch bereiteten Na_2SO_3 -Lsg. (4 g in 100 ml H_2O) pipettiert, die zusätzlich etwa 0,3 g NaHCO_3 enthält. Das Titriergefäß wird sofort mit einem Gummistopfen gut verschlossen und dann gut geschüttelt, bis die vorübergehende Gelbfärbung verschwunden ist. Nach etwa 10 Min. werden ca. 0,5 g CdCO_3 zugegeben. Nach weiteren 10 Min. wird der Niederschlag abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat sulfitfrei ist. Im Filtrat befindet sich das gebildete Thiosulfat neben überschüssigem Sulfit. Dieses Sulfit bindet man durch Zugabe von etwa 10 ml einer 35 % igen wässrigen Formalinlösung. Nach Zugabe von 2 ml Eisessig und etwas Stärke wird das Thiosulfat rasch mit n/10 Jodlösung titriert.

Der Filtrerrückstand, der aus CdS und überschüssigem CdCO_3 besteht, wird samt dem Filter in überschüssige angesäuerte Jodlösung gegeben und wieder gut verschlossen. Nach 15 Min. lässt sich der Jodüberschuss mit Thiosulfat zurücktitrieren. 1 ml der H_2S_2 -Lösung von Versuch 3 lieferte folgende Werte: das CdS verbrauchte 17,5 ml Jodlösung, das Thiosulfat 8,4 ml. Da für die Titration von 1 Mol CdS 2 Äquivalente Jod verbraucht werden, für die Titration von 1 Mol Thiosulfat aber nur 1 Äquivalent Jod, ist nach Gl.(24) bei reinem Disulfan zwar das Molverhältnis Sulfid : Thiosulfat = 1 : 1, das Verhältnis der verbrauchten Jodmengen jedoch 2 : 1 (CdS-Wert : $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Wert). Allgemein ist dieses Verhältnis 2 : (x - 1), wobei x die mittlere Kettenlänge ist.

In dem angeführten Beispiel war dieses Verhältnis 2 : 0,95, d.h. die mittlere Kettenlänge betrug 1,95, was einem nur durch geringe H_2S -Mengen verunreinigten H_2S_2 entspricht.

Ergebnis: Die Kettenlänge von in Äther gelösten Sulfanen lässt sich mittels Sulfitabbau bestimmen.

II. Analyse der Polythionsäuren

Versuch 5

Zweck: Allgemeine Durchführung einer vollständigen Polythionat-analyse.

Durchführung:

- 1) Man lässt eine gemessene Menge der zu untersuchenden Lösung in überschüssige angesäuerte n/10 Jodlösung einfließen und titriert das unverbrauchte Jod mit n/10 Thiosulfat zurück (Verbrauch a ml n/10 Jod).
- 2) Eine zweite gleich grosse Probe der ursprünglichen Lösung wird mit 5 ml Formalin (etwa 40 % ig) versetzt. Hierauf fügt man, falls die Lösung sauer ist, vorsichtig verdünnte Lauge bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein zu. Nach kurzem Stehen wird mit 20 ml Essigsäure (10 % ig) angesäuert und sofort mit Jod bis zur Blaufärbung von Stärke titriert (Verbrauch b ml n/10 Jodlösung). Der a-Wert gibt die Menge des bei der Jodtitration erfassten Sulfits und Thiosulfats an, während bei Zugabe von Formalin (b-Wert) nur das Thiosulfat erfasst wird.
- 3) Ein dritter Teil der ursprünglichen Lösung wird mit etwa 30 ml 0,4 n Na_2SO_3 -Lsg. versetzt, wenn nötig mit NaHCO_3 oder verd. Lauge neutralisiert, 5 Min. stehen gelassen und nach Zugabe von 5 ml Formalin und 20 ml Essigsäure sofort mit Jod titriert (Jodverbrauch c ml n/10 Jodlösung). Enthält die zu untersuchende Lösung ausser Polythionaten noch Thiosulfat, so ist dieses mitbestimmt worden. Der ihm entsprechende Jodverbrauch ist also vom Resultat c abzuziehen.
- 4) Ein vierter Teil der Lösung wird zunächst mit Jod titriert, um das vorhandene Sulfid in Sulfat überzuführen, dann verdünnt man mit Wasser auf 200 - 250 ml, neutralisiert wenn nötig und versetzt mit 7 ml 10 %iger KCN-Lösung. Nach 5 Min. fügt man 5 ml 40 %iges Formalin zu, säuert mit 5 ml H_2SO_4 (1 : 1) an und titriert sofort mit Jod, bis die Blaufärbung der Stärke etwa 5 Min. bestehen bleibt (Verbrauch d ml n/10 Jod).
- 5) Ein weiterer Teil der Lösung wird zunächst mit Jod titriert, um das Sulfid zu entfernen. Dann setzt man 20 ml 0,4 n Natriumsulfidlösung zu (48 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ / Liter) und neutralisiert

anschliessend, falls nötig. Etwa 10 Min. lang wird bis nahe zum Sieden erhitzt und dann mit 40 ml 10 %igem Natriumacetat und einem kleinen Überschuss an Essigsäure versetzt. Daraufhin wird 15 - 20 Min. in einem Kohlensäurestrom gekocht und anschliessend mit Jod titriert (Verbrauch e ml n/10 Jod). Es wurde jeweils eine frisch hergestellte Natriumsulfidlösung verwendet. Trotzdem war es für die genauen Bestimmungen notwendig, den Blindwert der Sulfidlösung (Jodverbrauch nach Versetzen mit Natriumacetat-Essigsäure und Verkochen des H_2S wie angegeben) zu ermitteln und vom e-Wert abzuziehen.

III. Umsetzung von Sulfanen mit schwefliger Säure

1) Umsetzung reiner Sulfane ohne Lösungsmittel

Versuche 6 und 7

Zweck: Vergleichsweise Herstellung einer Polythionsäurelösung durch Umsetzung wässriger H_2S -Lösung mit überschüssiger wässriger schwefliger Säure im Molverhältnis 1 : 2.

Durchführung: In einem mit Rührer und Tropftrichter versehenen 250 ml Dreihalskolben wurden zu 50 ml einer SO_2 -Lösung, die 7,6 ml n/10 Jod pro 1 ml verbrauchte (d.s. 0,38 mMol SO_2 pro 1 ml), 120 ml einer wässrigen H_2S -Lösung getropft, die 8,0 ml n/10 Jod pro 5 ml verbrauchte (d.s. 0,4 mMol H_2S pro 5 ml). Das entspricht einem Umsatz von 19,0 mMol SO_2 mit 9,6 mMol H_2S . Die Eintropfzeit betrug 10 Minuten. Es wurde noch 20 Min. weitergerührt und dann 5 ml einer 0,03 n Lanthannitratlösung (0,43 g $La(NO_3)_3$ pro 100 ml) zum Ausflocken des kolloidalen Schwefels zugesetzt. Dann wurde die Lösung verschlossen noch 30 Min. stehen gelassen. Gesamtreaktionszeit war also 60 Min. Zur Analyse wurden darauf Sulfit und Thiosulfat vor der Filtration direkt aus der Lösung bestimmt, um Verluste an SO_2 zu vermeiden. 10 ml der Lösung verbrauchten bei direkter Jodtitration (a-Wert, vgl. Versuch 5, 1) 10,8 ml n/10 Jod, bei Jodtitration nach Binden des Sulfits mit Formalin 1,1 ml n/10 Jod (b-Wert, vgl. Versuch 5, 2). Für die gesamte Lösung

berechnet sich daraus ein b-Wert von 19,25 ml, ein a-Wert von 189,0 ml. Danach wurde durch eine gewogene G_4 -Glasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde auf 250 ml aufgefüllt und je 50 ml pipettiert und wie in Versuch 5 angegeben, der c-, d- und e-Wert bestimmt. Beim Sulfitabbau wurden für 50 ml 7,1 ml n/10 Jod verbraucht, beim Cyanidabbau 3,7 ml und beim Sulfidabbau 7,5 ml. Unter Berücksichtigung der vor der Filtration abpipettierten 20 ml Lösung errechnen sich für die ursprüngliche Gesamtmenge folgende Werte: c-Wert = 39,55 ml, d-Wert = 20,6 ml, e-Wert = 40,81 ml. Der filtrierte Schwefel wurde bei 80° C getrocknet und dann gewogen: 306,5 mg S. Er enthält in geringen Mengen Lanthan, was für das vorliegende Problem ohne Bedeutung war.

In einem zweiten Ansatz (Versuch 7) wurden 19,8 mMol SO_2 mit 10,0 mMol H_2S in gleicher Weise zur Reaktion gebracht. Dabei ergaben sich folgende Analysenwerte: a-Wert = 164,0; b-Wert = 15,3; c-Wert = 43,6; d-Wert = 25,25; e-Wert = 50,7.

Aus den gefundenen Werten ergibt sich folgende Gesamtbilanz, die für beide Versuche angegeben ist:

Eingesetzt: 28,6 mAtom S (Versuch 7: 29,8 mAtom S)						
Gefunden:	Millimole		Milliatome S		% S	
Versuch	6	7	6	7	6	7
Sulfit	8,48	7,44	8,48	7,44	29,7	25,0
Thiosulfat	1,92	1,53	3,84	3,06	13,4	10,25
Trithionat	0,35	0,10	1,05	0,30	3,7	1,01
Tetrathionat	0,15	0,69	0,60	2,76	2,1	9,26
Pentathionat	0,94	1,07	4,70	5,35	16,6	17,95
Schwefel	-	-	9,60	n.b.	33,8	n.b.

Tabelle 11

Ergebnis: Bei einer zum Vergleich mit den folgenden Versuchen geeigneten Umsetzung von H_2S mit SO_2 bilden sich schon bei einem nur 2-fachen (d.h. relativ geringen) Überschuss an SO_2

und schon bei kurzen Reaktionszeiten Lösungen, die eine beträchtliche Menge an Polythionsäuren enthalten, wie durch titrimetrische Analyse festgestellt wurde.

Versuche 8 und 9

Zweck: Vergleichsweise Versuche zur Darstellung von Polythionsäurelösungen durch gleichzeitiges Zutropfen von Natriumsulfitlösung und Natriumsulfidlösung zu 2 n HCl (Überschuss Sulfit, Molverhältnis 2 : 1).

Durchführung: In einem mit Rührer und zwei Tropftrichtern versehenen 500 ml Vierhalskolben wurden zu 100 ml 2 n HCl innerhalb von 10 Min. gleichzeitig 100 ml einer Natriumsulfitlg. (3,75 ml n/10 Jod pro 1 ml) und 50 ml einer Natriumsulfidlg. (3,8 ml n/10 Jod pro 1 ml) zugetropft. Das entspricht einem Umsatz von 18,75 mMol Na_2SO_3 und 9,5 mMol Na_2S , also einem Molverhältnis von etwa 2 : 1.

In einem zweiten Versuch (Versuch 9) wurden 18,0 mMol Sulfit und 9,3 mMol Sulfid in gleicher Weise zur Reaktion gebracht. Um das in geringen Mengen entweichende SO_2 für die Gesamtbilanz mitbestimmen zu können, wurde an den Reaktionskolben eine Waschflasche mit verd. NaOH angehängt und das darin aufgefangene SO_2 nach Ansäuern mit Jod titriert und dem SO_2 -Wert zugerechnet. Die Aufarbeitung wurde wie bei Versuch 6 durchgeführt. Die Analysenwerte der beiden Versuche waren folgende:

Versuch	a-Wert	b-Wert	c-Wert	d-Wert	e-Wert
8	143,0	0,0	35,7	20,4	40,9
9	150,0	0,0	33,2	18,6	37,3

Die Werte, die sich aus diesen Titrationsergebnissen errechnen, sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Ergebnis: Auch wenn man an Stelle von H_2S und SO_2 die Salze dieser Säuren (bei einem doppelten Überschuss an Sulfit) in 2 n HCl langsam miteinander reagieren lässt, entsteht eine Reaktionsmischung, die beträchtliche Mengen an Polythionsäuren enthält. Thiosulfat und Trithionat dagegen liegen in dem sauren Medium nicht bzw. nur in Spuren vor.

Eingesetzt: 28,25 mAtom S (Versuch 9: 27,30 mAtom S)						
Gefunden:	Millimole		Milliatome S		% S	
Versuch	8	9	8	9	8	9
Sulfit	7,06	7,5	7,06	7,5	25,0	27,5
Thiosulfat	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Trithionat	0,01	0,01	0,03	0,03	0,1	0,1
Tetrathionat	0,43	0,40	1,72	1,60	6,08	5,86
Pentathionat	1,53	1,46	7,85	7,30	27,8	26,7

Tabelle 12

Versuch 10

Zweck: Umsetzung von reinem Disulfan mit überschüssiger wässriger schwefliger Säure (Molverh. 1 : 3) ohne HCl-Zusatz.

Durchführung: Zu 136,5 ml einer SO_2 -Lsg. (22,0 ml n/10 Jod pro 5 ml), d.s. 30 mMol SO_2 , wurden innerhalb von 10 Min. mit Hilfe einer mit conc. HCl gut ausgekochten 1 ml Schellbachpipette 10 mMol H_2S_2 , d.s. 0,48 ml H_2S_2 ($d_{\text{H}_2\text{S}_2} = 1,376$), so langsam wie möglich unter kräftigem Rühren zügetropft. Das Öl blieb zunächst kurze Zeit unzersetzt in der Lösung, nach etwa 1 Min. trat langsam eine leichte Trübung und Gelbfärbung der Lösung auf und etwa 10 Min. nach Beendigung des Zutropfens war das H_2S_2 verschwunden und die Lösung milchig trüb geworden. Nach weiteren 10 Min. wurde durch Zusatz von 5 ml 0,03 n Lanthannitratlösung der kolloide Schwefel ausgeflockt. Nach 30 Min. hatte sich der gesamte Schwefel in Form gelber Flocken abgesetzt, und das Gemisch wurde, wie in Versuch 6 bereits genauer beschrieben, der Analyse unterworfen. Der flockig angefallene Schwefel war gut filtrierbar. An der Kolbenwand hatte sich in Form gelber schmieriger Tröpfchen eine geringe Menge Polysulfan abgesetzt (wie die Analyse zeigte). Diese Tropfen wurden zuerst mit einigen ml Alkohol behandelt, um das anhaftende Wasser zu entfernen, und dann mit möglichst wenig Schwefelkohlenstoff (2 - 3 ml) gelöst. Beide Lösungen wurden langsam in 30 ml Sulfitlösung eingetropft und unter mehrmaligem

Umschütteln 10 Min. stehen gelassen. Auch der Reaktionskolben selbst wurde mit Sulfitlösung geschüttelt, um die Reste der CS_2 -Lsg. zu erfassen. Danach wurde mit beiden Sulfitlösungen verfahren, wie beim Sulfitabbau der Sulfane angegeben. Vor Filtration des CdS wurde der Schwefelkohlenstoff vorsichtig abgedampft. Es ergab sich ein CdS-Wert von 3,4 ml n/10 Jod und ein $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Wert von 5,6 ml n/10 Jod. Daraus errechnet sich eine mittlere Kettenlänge von $x = 4,3$ und somit eine Menge von 0,34 mval bzw. 0,68 mmol $\text{H}_2\text{S}_{4,3}$, bzw. 2,93 mAtom S. Im übrigen wurde die Polythionatanalyse wie bisher durchgeführt. Dabei wurden folgende Werte für die gesamte Lösung gefunden: a-Wert = 358,0; b-Wert = 2,0; c-Wert = 4,0; d-Wert = 3,0; e-Wert = 6,0; S = 890,2 mg. Dies ergibt folgende Bilanz:

Eingesetzt: 50 mAtom S			
Gefunden:	Millimole	Milliatome S	% S
Sulfit	17,8	17,8	35,6
Thiosulfat	0,2	0,4	0,8
Trithionat	0,0	0,0	0,0
Tetrathionat	0,2	0,8	1,76
Pentathionat	0,0	0,0	0,0
H_2S_x	0,68	2,93	5,86
Schwefel	-	27,8	55,6

Tabelle 13

Ergebnis: Bei der Umsetzung von reinem Disulfan mit überschüssiger schwefliger Säure reagiert bei einem Molverhältnis 1 : 3 etwa 1/3 des eingesetzten SO_2 und zwar hauptsächlich zu Schwefel. Daneben wird in geringen Mengen höherkettiges Polysulfan gebildet. Polythionsäuren und Thiosulfat entstehen nur in verschwindenden Mengen.

Versuch 11

Zweck: Umsetzung von reinem Disulfan mit wässriger schwefliger Säure, jedoch im Molverhältnis 1 : 1.

Durchführung: Zu 39,5 ml SO_2 -Lsg. (25,45 ml n/10 Jod pro 5 ml), d.s. 10 mMol SO_2 , wurden 0,48 ml, d.s. 10 mMol H_2S_2 langsam, wie beim vorigen Versuch beschrieben, zugetropft und dabei kräftig gerührt. Wieder blieb das Disulfan etwa bis 2 Min. nach Beginn des Eintropfens unzersetzt als dünnflüssiges Öl in der wässrigen SO_2 -Lsg., worauf langsam eine grünlich-gelb schimmernde Trübung auftrat. 5 Minuten nach Beendigung des Zutropfens war die Lösung milchig trüb geworden und das Öl bis auf geringe Reste verschwunden. Dafür hatten sich wieder an der Kolbenwand gelbe klebrige Tropfen von Polysulfan abgesetzt. Aufarbeitung und Analyse wurden wie bei Versuch 10 durchgeführt, wobei folgende Werte gefunden wurden: a-Wert = 60,0 ml, b-Wert = 2,0 ml, c-Wert = 2,1 ml, d-Wert = 1,5 ml, e-Wert = 3,0 ml; Schwefel = 486,0 mg; Polysulfan: CdS-Wert = 12,0 ml, $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Wert = 21,55 ml; dies entspricht 2,4 mMol $\text{H}_2\text{S}_{4,6}$. Daraus errechnet sich folgende Zusammensetzung:

Eingesetzt: 30 mAtom S			
Gefunden:	Millimole	Milliatome S	% S
Sulfit	2,9	2,9	9,66
Thiosulfat	0,2	0,4	1,33
$\Sigma \text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$	0,09	0,36	1,2
Schwefel	-	15,2	50,7
H_2S_x	2,4	11,05	36,9

Tabelle 14

Ergebnis: Setzt man Disulfan mit schwefliger Säure nur im Molverhältnis 1 : 1 um, so reagiert nur etwa 2/3 des SO_2 , während die Bildung von Polysulfan beträchtlich zunimmt.

Versuch 12

Zweck: Wie bei den Versuchen 10 und 11, jedoch Molverhältnis $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S}_2 = 5 : 1$.

Durchführung: Zu 197,5 ml der SO_2 -Lsg. vom vorigen Versuch, d.s. 50 mMol SO_2 , wurden 0,48 ml H_2S_2 , d.s. 10 mMol H_2S_2 , zuge-
tropft und wie beschrieben aufgearbeitet. Bei diesem Versuch

setzte sich kein Polysulfan an der Kolbenwand ab. Als Reaktionsprodukt wurde praktisch nur Schwefel gefunden, sowie geringe Mengen Thiosulfat. Analysenwerte: a-Wert = 760,0 ml, b-Wert = 7,0 ml, c-Wert = 8,8 ml, d-Wert = 5,0 ml; Schwefel = 930,2 mg; kein Polysulfan.

Eingesetzt: 70 mAtom S			
Gefunden:	Millimole	Milliatome S	% S
Sulfit	37,65	37,65	53,8
Thiosulfat	0,7	1,4	2,0
$\leq \text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$	0,15	0,63	0,9
Schwefel	-	29,1	41,5
H_2S_x	0,0	0,0	0,0

Tabelle 15

Ergebnis: Bei einem 5-fachen SO_2 -Überschuss unterbleibt die Rohölbildung bei der Umsetzung von H_2S_2 mit SO_2 im Gegensatz zu den vorigen Versuchen. Polythionsäuren wurden jedoch auch nur in äusserst geringen Mengen gebildet.

Versuch 13

Zweck: Umsetzung von H_2S_2 mit schwefliger Säure bei einem Überschuss an H_2S_2 (2 : 1).

Durchführung: Es wurden wieder 10 mmol H_2S_2 (0,48 ml) zu diesmal nur 19,8 ml derselben SO_2 -Lsg. (d.s. 5 mmol SO_2) getropft. Es wurde wieder dieselbe Trübung der Lösung beobachtet, sowie in grösserer Menge eine Abscheidung von Polysulfan an der Kolbenwand. Nach 20 Min. war der Schwefel schon ohne Lanthanzusatz in gelben Flocken ausgeflockt. Die Analyse wurde wie bisher, jedoch in entsprechend kleineren Volumenmengen durchgeführt. Für die Gesamtmenge ergab sich:

a-Wert = 1,2 ml, b-Wert = 1,0 ml, c-Wert = 1,2 ml, d-Wert = 1,1 ml; Schwefel = 362,1 mg; Polysulfan: CdS-Wert = 13,5 ml und $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Wert = 26,2 ml. Aus den Titrationswerten errechnen sich die in Tabelle 16 zusammengestellten Werte:

Eingesetzt: 25 mAtom S			
Gefunden:	Millimole	Milliatome S	% S
Sulfit	0,1	0,1	0,4
Thiosulfat	0,1	0,2	0,8
$\Sigma \text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$	0,05	0,15	0,6
Schwefel	-	11,3	45,2
H_2S_x (x=4,9)	2,7	13,2	52,7

Tabelle 16

Ergebnis: Bei einem H_2S_2 -Überschuss von 2 : 1 verschwindet die eingesetzte schweflige Säure vollständig. Der gesamte Schwefel findet sich zu etwa gleichen Teilen als elementarer Schwefel und als Polysulfan. Polythionsäuren wurden auch bei dieser Umsetzung praktisch nicht gefunden.

Versuche 14 und 15

Zweck: Umsetzung von H_2S_2 mit schwefliger Säure in stark salzsaurer Lösung im Molverhältnis 1 : 3, sowie unter Verwendung eines Emulgierrührers.

Durchführung: Zu 118,5 ml SO_2 -Lsg. (25,5 ml n/10 Jod pro 5 ml), d.s. 30 mMol SO_2 , wurden 50 ml 2 n HCl gegeben und wie bisher 10 mMol (0,48 ml) H_2S_2 zugetropft. Die Lösung wurde wie bisher zunächst milchig trüb, nach 30 Min. Rühren jedoch war die Lösung wieder völlig klar. Es lag kein Schwefel als Reaktionsendprodukt vor, sondern nur gelbes, am Boden abgesetztes dünnflüssiges Polysulfan. Ein b-Wert von 1,0 ml und ein c-Wert von 1,2 ml für die gesamte Lösung zeigte, dass Thiosulfat und Polythionsäuren nur in Spuren vorlagen.

Derselbe Ansatz wurde ohne HCl-Zusatz vorgenommen, jedoch mit einem hochtourigen Emulgierrührer (20 000 U./ Min.) für eine weitgehende Homogenisierung von Sulfan und wässriger Phase gesorgt. Ein b-Wert von 1,5 ml und ein c-Wert von 2,1 ml zeigten, dass die Polythionsäuremenge in derselben geringen Größenordnung lag wie bisher.

Ergebnis: Weder durch eine Erniedrigung des p_H -Wertes noch durch eine weitgehende Homogenisierung durch intensives Rühren ist eine Erhöhung der Ausbeute an Polythionsäuren bei der Umsetzung von H_2S_2 mit SO_2 zu erreichen.

Versuch 16

Zweck: Umsetzung von Trisulfan mit überschüssiger wässriger schwefliger Säure im Molverhältnis 1 : 3.

Durchführung: 10 mMol frisch destilliertes H_2S_3 , d.s. 0,66 ml H_2S_3 ($d_{H_2S_3} = 1,496$) wurden wie bei den Versuchen mit Disulfan mit einer 1 ml Schellbachpipette langsam zu 118,5 ml SO_2 -Lösung (25,5 ml n/10 Jod pro 5 ml), d.s. 30 mMol SO_2 , unter Rühren getropft. Etwa 3 Min. nach Beginn des Zutropfens begann sich die Lösung zu trüben und war nach 30 Min. milchig geworden. Nach Zusatz von 5 ml 0,03 n Lanthannitratlsg. war der Schwefel nach weiteren 30 Min. ausgeflockt und gut filtrierbar. An der Kolbenwand hatte sich in geringen Mengen Polysulfan abgesetzt, das jedoch nicht bestimmt wurde. Die Analyse der Lösung ergab folgende Werte: a-Wert = 395,0 ml, b-Wert = 5,5 ml, c-Wert = 5,5 ml, d-Wert = 2,8 ml, Schwefel = 100,5 mg. Bilanz: 60 mAtom S waren eingesetzt. Gefunden wurden 19,45 mAtom S als Sulfit, 1,1 mAtom S als Thiosulfat, 0,0 mAtom S als $H_2S_xO_6$ und 31,4 mAtom S als elementarer Schwefel. H_2S_x wurde nicht bestimmt.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von H_2S_3 mit schwefliger Säure im Molverhältnis 1 : 3 wurden etwa $1/3$ des eingesetzten SO_2 umgesetzt und zwar hauptsächlich zu Schwefel. Polythionsäuren wurden nicht gefunden.

Versuch 17

Zweck: Umsetzung von Polysulfan mit schwefliger Säure durch gleichzeitiges Zutropfen von Natriumpolysulfidlösung und Natriumsulfitlösung zu 2 n HCl im Vergleich zu Versuch 8 und 9.

Durchführung: Wie bei den Versuchen 8 und 9, jedoch wurde an Stelle von Natriumsulfitlösung eine Natriumpolysulfidlösung eingesetzt. 100 ml einer Na_2SO_3 -Lsg. (4,0 ml n/10 Jod pro 1 ml), d.s. 20 mMol Sulfit, wurden gleichzeitig mit 34,2 ml

einer Na_2S_x -Lsg. (5,58 ml n/10 Jod pro 1 ml), d.s. 10 mMol Sulfid, zu 100 ml 2 n HCl innerhalb von 10 Min. langsam zuge-
tropft. Zuerst war eine weisse Trübung zu beobachten, welche
aber nach 30 Min. Rühren weitgehend verschwunden war, wobei
sich Rohöl als zweite Schicht am Boden sammelte. Die Schwefel-
und Polysulfanmenge wurde nicht bestimmt, sondern nur durch
Titration auf Polythionsäuren geprüft: b-Wert = 3,6 ml,
c-Wert = 3,8 ml, d-Wert = 1,9 ml. Diesen Werten entsprechen
0,35 mMol Thiosulfat und 0,01 mMol $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$.

Ergebnis: Bei gleichzeitigem Zutropfen von Na_2SO_3 -Lsg. und
 Na_2S_x -Lsg. zu wässriger Salzsäure entstehen im Gegensatz zur
Anwendung von Na_2S -Lsg. keine Polythionsäuren, sondern nur in
geringen Mengen Thiosulfat neben viel Schwefel und etwas H_2S_x .

Versuch 18

Zweck: Umsetzung von schwefliger Säure mit Natriumpolysulfid-
lösung im Molverhältnis 3 : 1.

Durchführung: Zu 83,5 ml SO_2 -Lsg. (7,2 ml n/10 Jod pro 1 ml),
d.s. 30 mMol SO_2 , wurden 35,1 ml einer $\text{Na}_2\text{S}_{4,5}$ -Lsg. (5,7 ml
n/10 Jod pro 1 ml), d.s. 10 mMol Sulfid, langsam wie bisher
zugetropft. Nach weiteren 20 Min. wurde der ausfallende Schwe-
fel durch Lanthanzusatz ausgeflockt und die Lösung wie bisher
analysiert. a-Wert = 380,0 ml, b-Wert = 40,0 ml, c-Wert =
40,9 ml, d-Wert = 20,3 ml, e-Wert = 40,7 ml; Schwefel =
1520,2 mg; kein H_2S_x . Dies entspricht folgenden Werten:

Eingesetzt: 75 mAtom S			
Gefunden:	Millimole	Milliatome S	% S
Sulfit	17,0	17,0	22,6
Thiosulfat	4,0	8,0	10,68
$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$	0,04	0,21	0,028
Schwefel	-	47,5	63,3

Tabelle 17

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Natriumpolysulfidlösung mit
überschüssiger schwefliger Säure (1 : 3) entsteht neben viel

Schwefel eine beträchtliche Menge an Thiosulfat, das in dem sich einstellenden p_H -Bereich durch Sulfitabbau entsteht. Polythionsäuren wurden nur in Spuren gefunden.

2) Umsetzung ätherischer Sulfanlösungen mit wässriger schwefliger Säure

Versuche 19 bis 21

Zweck: Umsetzung ätherischer H_2S -Lösung mit wässriger schwefliger Säure im Molverhältnis 1 : 3.

Durchführung: Zu 20 ml einer SO_2 -Lsg., die 13,4 ml n/10 Jod pro 1 ml verbrauchte, was 0,67 mMol SO_2 pro 1 ml entspricht, wurden in einem 100 ml Dreihalskolben langsam innerhalb von 20 Minuten unter kräftigem Rühren 26,0 ml einer ätherischen H_2S -Lösung getropft, die 17,3 ml n/10 Jod pro 5 ml verbrauchte, was 0,866 mMol H_2S pro 5 ml entspricht. Das Gemisch wurde zunächst milchig trüb, und gegen Ende der Reaktion wurde ein beginnendes Ausflocken des zunächst kolloidal vorliegenden Schwefels beobachtet. Es wurde noch 10 Min. weitergerührt und dann der Äther und die Hauptmenge des überschüssigen SO_2 abgesaugt. Dann wurden der Lösung 5 ml 0,03 n $La(NO_3)_3$ -Lsg. zugesetzt und dadurch der noch kolloidal vorliegende Schwefel ausgeflockt. Dann wurde vom Schwefel abfiltriert (Hartfilter 602 h ermöglicht auch das Filtrieren von sehr fein abgeschiedenem Schwefel) und mit aliquoten Mengen des Filtrats die verschiedenen Teile der beschriebenen Polythionatanalyse durchgeführt. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 18 zusammen mit zwei weiteren Versuchen angegeben. Die sich daraus errechnenden Mengen an $H_2S_xO_6$ sind in Tabelle 2, Seite 26 zusammengestellt.

Ferner wurden im Filtrat die Polythionsäuren auch qualitativ nachgewiesen. $AgNO_3$ gab in saurer Lösung einen zunächst weissgelben Niederschlag, der sich rasch unter Bildung von Silbersulfid über orangerot und braun nach schwarz verfärbte (im Folgenden als Polythionatreaktion P.th.rk. bezeichnet). $Hg(I)$ nitrat gab eine gelbe Fällung.

Vers.	Gehalt der SO ₂ -Lsg. H ₂ S-Lsg. mmol/l/ml mlol/l/ml		Ansatz SO ₂ : H ₂ S(x) = 3 : 1				Analysenwerte in ml n/10 Jod bezogen auf die Gesamtmenge				
			ml SO ₂	ml H ₂ O	ml H ₂ S	Äther ml					
	a	b	c	d	e						
19	0,67	0,866	20	-	26,0	-	0,7	0,1	8,8	7,6	-
20	0,67	1,08	25	-	26,5	-	0,3	0,2	20,25	15,0	30,1
21	0,60	1,25	30	30	24,0	-	3,0	0,9	17,55	14,2	-
H ₂ S ₂ -Lsg.											
22	0,67	0,55	20	-	8,2	18	1,7	0,3	0,55	0,4	-
23	0,7	0,86	25	-	6,8	-	1,25	1,25	1,5	1,3	-
24	0,6	0,5	30	30	12,0	12	1,8	1,7	1,65	1,5	-
H ₂ S ₃ -Lsg.											
25	0,67	0,9	30	-	7,5	6	0,5	0,3	0,4	0,37	0,7
26	0,6	0,52	30	30	11,5	-	1,2	0,4	0,6	0,55	-
27	0,7	0,87	25	25	6,7	-	0,1	0,1	0,3	0,3	-

Tabelle 18

Ergebnis: Auch bei der Umsetzung ätherischer H_2S -Lsg. mit überschüssiger schwefliger Säure im Molverhältnis 1 : 3 konnten sowohl titrimetrisch als auch qualitativ beträchtliche Mengen an Polythionsäuren nachgewiesen werden.

Versuche 22 bis 24

Zweck: Umsetzung ätherischer Disulfanlösung mit überschüssiger schwefliger Säure im Molverhältnis 1 : 3.

Durchführung: Zu 20 ml der SO_2 -Lsg. von Versuch 19 wurden unter denselben Bedingungen wie bei diesem Versuch 8,2 ml einer Disulfanlösung zugesetzt, die 11,0 ml n/10 Jod pro 1 ml verbrauchte. Vor dem Zutropfen wurde die Disulfanlösung mit 18 ml trockenem Äther verdünnt, um genau die gleichen Konzentrationsverhältnisse einzuhalten wie bei Versuch 19.

Im Gegensatz zu dem H_2S -Versuch wurde hier sofort bei Zugabe der ersten Tropfen der H_2S_2 -Lösung zur schwefligen Säure eine kräftige Gelbfärbung der Lösung beobachtet, die noch etwa bis 10 Min. nach Beendigung des Zutropfens anhielt. Nach Beginn des Zutropfens blieb die Lösung etwa 1 Min. völlig klar gelb und begann sich dann rasch zu trüben, am Ende der Reaktion unter starker Schwefelausscheidung. Die Aufarbeitung wurde wie in den vorigen Versuchen durchgeführt. Die Analysenwerte für diesen und noch zwei weitere Versuche sind ebenfalls in Tabelle 18 zusammengestellt.

Qualitativ wurde folgendes beobachtet: während des Zutropfens des Disulfans zeigte die gelbe Lösung mit Bleiacetatlösung einen kräftig orangebraun gefärbten Niederschlag, der sich langsam über dunkelbraun nach grauschwarz verfärbte. Diese Reaktion konnte solange festgestellt werden, als auch eine Gelbfärbung der Lösung zu erkennen war. Nach Beendigung der Reaktion und Filtration des ausgefällten Schwefels gaben Silberionen nur eine ganz schwache Polythionatreaktion, der Niederschlag mit $Hg(I)$ nitrat war weiss und ebenso die Fällung mit Bleiacetat.

Ergebnis: Bei der Umsetzung ätherischer Disulfanlösung mit schwefliger Säure konnten nur sehr geringe Mengen an Polythionsäuren gefunden werden. Dagegen wurde bei dieser Reaktion

das Auftreten einer gelb gefärbten, kurzzeitig beständigen Zwischenverbindung mit typischen Reaktionen beobachtet.

Versuche 25 bis 27

Zweck: Umsetzung ätherischer Trisulfanlösungen mit überschüssiger schwefliger Säure im Molverhältnis 1 : 3.

Durchführung: Genau wie bei den Versuchen 22 bis 24. Die eingesetzten Mengen und die gefundenen Analysenwerte sind aus Tabelle 18 ersichtlich. Auch qualitativ zeigten die Lösungen dieselben Reaktionen wie bei Versuch 22 beschrieben.

Ergebnis: Auch bei der Umsetzung ätherischer Trisulfanlösungen mit schwefliger Säure werden Polythionsäuren nur in Spuren gebildet. Die Reaktion verläuft wie beim Disulfan unter Schwefelbildung, wobei ebenfalls ähnliche Zwischenverbindungen auftreten.

3) Umsetzung von Sulfanmischungen mit schwefliger Säure

Versuche 28 und 29

Zweck: Umsetzung eines Gemisches von H_2S und H_2S_2 (im Molverhältnis 1 : 1) mit der dreifachen Menge an schwefliger Säure (bezogen auf die Summe $\text{mmol H}_2\text{S} + \text{mmol H}_2\text{S}_2$).

Durchführung: Wie bei den vorhergehenden Versuchen wurden wieder ätherische Sulfanlösungen zu schwefliger Säure getropft und zwar Mischungen von H_2S - und H_2S_2 -Lösungen. Konzentrationen und Mengenverhältnisse sind in Tabelle 19 angegeben. Qualitativ zeigten die Reaktionslösungen nur eine schwache Gelbfärbung, sowie nur eine schwache rotbraune Pb-Reaktion. Nach Abfiltrieren des Schwefels war geringe Polythionatreaktion zu beobachten, die wohl hauptsächlich auf das in kleinen Mengen entstehende Thiosulfat zurückzuführen ist. Hg(I)nitrat gab nur einen weissen Niederschlag.

Ergebnis: Bei der Umsetzung eines Gemisches von H_2S und H_2S_2 (Molverh. $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{S}_2 = 1 : 1$) mit der dreifachen Menge an schwefliger Säure konnte nicht die der H_2S -Menge entsprechende Menge an Polythionsäuren gefunden werden, sondern nur sehr geringe Mengen.

Tabelle 19 Umsetzung von Mischungen von H_2S - und H_2S_2 -Lösungen mit SO_2 -Lösung

Vers.	Gehalt an mmol/ml		Molverhältnis $SO_2 : H_2S : H_2S_2$	Ansatz d. Lsgn. in ml		Analysenwerte in ml n/10 Jod			
	SO_2 -Lsg.	H_2S_2 -Lsg.		SO_2 -Lsg.	H_2S -Lsg.	H_2S_2 -Lsg.	a	b	c d
28	0,67	0,866	0,55	20,0	13,0	4,1	2,0	0,2	0,4 0,3
29	0,75	1,02	0,94	25,0	15,5	3,4	1,1	0,9	2,2 1,9
30	0,67	0,866	0,55	30,0	20,5	4,1	2,1	0,9	1,2 1,1
31	0,67	0,866	0,55	40,0	30,75	4,1	4,4	0,8	6,3 5,4

Tabelle 20 Zeitlich getrenntes Zutropfen von H_2S - und H_2S_2 -Lösung zu SO_2 -Lösung

Ansatz für alle 4 Versuche: 30 ml SO_2 -Lsg. (0,67 mmol SO_2 /l ml)
+ 15,4 ml H_2S -Lsg. (0,22 mmol H_2S /l ml) + 6,15 ml H_2S_2 -Lsg. (0,55 mmol H_2S_2 /l ml).

Vers.	Zeitliche Reihenfolge		Zeit bis zum Zutropfen der 2. Komponente	Analysenwerte in ml n/10 Jod			
	1. Komponente	2. Komponente		a	b	c	d
32	H_2S	H_2S_2	75 Min.	3,1	1,9	7,3	6,7
33	H_2S_2	H_2S	1/2 Min.	2,4	0,5	0,95	0,8
34	H_2S_2	H_2S	5 Min.	3,3	0,6	2,65	2,4
35	H_2S_2	H_2S	30 Min.	2,3	1,1	6,2	5,8

Versuche 30 und 31

Zweck: Umsetzung eines Gemisches von H_2S und H_2S_2 in verschiedenen Molverhältnissen mit der dreifachen Menge an schwefliger Säure (bezogen jeweils auf die Summe $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}_2$).

Durchführung: Wie bei den vorigen Versuchen. Es wurden Mischungen von H_2S und H_2S_2 eingesetzt und zwar in den Verhältnissen $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{S}_2 = 2 : 1$ und $= 3 : 1$. Es lag jeweils ein dreifacher molarer Überschuss an schwefliger Säure vor. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Qualitativ war zu beobachten, dass erst bei einem dreifachen Überschuss von H_2S in Bezug auf H_2S_2 eine deutliche Polythionatreaktion auftrat.

Ergebnis: Tropft man ein Gemisch von ätherischem H_2S und H_2S_2 zu überschüssiger schwefliger Säure, so ist eine grössere Menge an Polythionsäuren erst bei einem Molverhältnis von $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{S}_2 = 3 : 1$ nachzuweisen.

Versuch 32

Zweck: Umsetzung von H_2S mit schwefliger Säure (Molverhältnis $1 : 6$) und Zutropfen von H_2S_2 -Lösung nach $5/4$ Stunden (Molverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{S}_2 = 1 : 1$).

Durchführung: Zunächst wurde ätherische H_2S -Lösung mit schwefliger Säure umgesetzt wie bei Versuch 19. Erst nach $5/4$ Std. wurde im Verlauf von 20 Min. der H_2S_2 -Anteil zugetropft. Dabei trat dieselbe Gelbfärbung auf wie bei den Versuchen 22 bis 27. Nachdem diese Gelbfärbung verschwunden war, wurde die Lösung wie bisher vom Schwefel getrennt und analysiert. Ansatz und Analysenergebnisse sind in Tabelle 20 angegeben und zwar im Vergleich mit den Ergebnissen der folgenden Versuche 33 bis 35. Die Ansätze aller dieser Versuche sind so gewählt, dass die Ergebnisse direkt auch mit denen von Versuch 28 verglichen werden können. Qualitativ war mit Silberionen eine kräftige Polythionatreaktion zu beobachten. Hg(I) nitrat gab nach völligem Entfernen der schwefligen Säure einen gelben Niederschlag.

Ergebnis: Tropft man zu schwefliger Säure zunächst nur den H_2S -Anteil, so dass sich Polythionsäuren bilden können, und erst nach einer bestimmten Zeit die H_2S_2 -Lösung, so kann am Ende der Umsetzung eine beträchtliche Menge an Polythionsäuren

nachgewiesen werden. Diese werden also durch das zugesetzte Disulfan nicht wieder zerstört.

Versuche 33 bis 35

Zweck: Umsetzung von H_2S_2 mit SO_2 (Molverh. $\text{H}_2\text{S}_2 : \text{SO}_2 = 1 : 6$) und anschliessende Zugabe von H_2S nach verschiedenen Zeiten ($\text{H}_2\text{S}_2 : \text{H}_2\text{S} = 1 : 1$).

Durchführung: Im Gegensatz zu Versuch 32 wurde zunächst die H_2S_2 -Lösung zu der SO_2 -Lösung zugetropft und im Anschluss daran nach verschiedenen Zeiten die H_2S -Lösung. Die eingesetzten Mengen der Reaktionspartner waren dieselben wie bei Versuch 32. Analysenergebnisse siehe Tabelle 19. Qualitativ war zu beobachten, dass die Polythionatreaktion deutlich kräftiger wurde, je länger mit der Zugabe des H_2S gewartet wurde.

Ergebnis: Bei Zugabe des H_2S -Anteils unmittelbar anschliessend an das Disulfan wurden praktisch keine Polythionsäuren gefunden, bei Zugabe etwa nach 5 Min. wurde bereits ein Teil der dem H_2S -Anteil entsprechenden Menge gefunden, obwohl zu Beginn des Zutropfens noch Gelbfärbung vorlag, und beim Zutropfen des H_2S -Anteils nach 30 Min. bildete sich nahezu die gesamte für die angewendete H_2S -Menge etwa zu erwartende Polythionsäuremenge.

Versuche 36 bis 43

Zweck: Umsetzung ätherischer Trisulfanlösungen mit wässriger schwefliger Säure, analog den Versuchen 28 bis 35.

Durchführung: Wenn nicht anders vermerkt, wurde die Sulfanlösung (bzw. das Gemisch) stets 20 Min. unter kräftigem Rühren zur schwefligen Säure getropft, 10 Min. stehen gelassen, 30 Min. vom Äther und von überschüssigem SO_2 abgesaugt, 5 ml 0,03 n $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. zugegeben und nach 5 Min. abfiltriert. Im Filtrat wurde wieder qualitativ und quantitativ auf Polythionsäuren geprüft. In Tabelle 21 sind die angewendeten Konzentrationen und Molverhältnisse und die gefundenen Analysenwerte angegeben.

Ergebnis: Auch das Trisulfan bzw. seine gelbe Zwischenverbindung bei der Reaktion mit SO_2 verhindert weitgehend die Bildung von Polythionsäuren aus H_2S und SO_2 . Bei Zugabe eines Gemisches

Gehalt der Ausgangslösungen für alle Versuche:

SO₂-Lsg.: 0,67 mMol pro 1 ml, H₂S-Lsg.: 0,5 mMol pro 1 ml, H₂S₃-Lsg.: 0,9 mMol pro 1 ml

Vers	Molverhältn. SO ₂ :H ₂ S:H ₂ S ₃	Zeitl. Reihenf.	Zeitl. Abstand	Ansatz der Lsgn.		Analysenwerte				Qualitative Reaktionen mit AgNO ₃	Hg ₂ (NO ₃) ₂	
				SO ₂ ml	H ₂ S ml	H ₂ S ₃ ml	a	b	c			d
25	6 : 0 : 2	-	-	30	-	7,5	0,5	0,3	0,4	0,35	sehr schwache P.th.rk.	weisser Nd.
36	6 : 2 : 0	-	-	30	13,4	-	2,9	0,3	11,1	7,2	kräftige P.th.rk.	kräftig gelb.Nd.
37	6 : 1 : 1	gleich- zeitig	-	30	6,7	3,8	1,0	0,4	0,9	0,8	sehr schwache P.th.rk.	grau bis weisser Nd.
38	9 : 2 : 1	"	-	45	13,4	3,8	-	0,8	1,8	1,8	schwache P.th.rk.	hellgrauer Nd.
39	12 : 3 : 1	"	-	30	10,0	1,9	-	0,7	1,8	1,7	schwache P.th.rk.	gelblich weisser Nd.
40	15 : 4 : 1	"	-	30	10,7	1,5	-	0,5	2,8	2,6	deutliche P.th.rk.	starker gelber Nd.
41	6 : 1 : 1	erst H ₂ S, dann H ₂ S ₃	20 Min.	30	6,7	3,8	-	0,3	4,5	3,9	kräftige P.th.rk.	starker gelber Nd.
42	6 : 1 : 0	-	-	30	6,7	-	-	0,2	4,2	4,1	kräftige P.th.rk.	starker gelber Nd.
43	6 : 1 : 1	erst H ₂ S ₃ dann H ₂ S	1/2 Min.	30	6,7	3,8	-	0,3	0,5	0,5	sehr geringe P.th.rk.	weisser Nd.

Tabelle 21

von H_2S und H_2S_3 zur dreifachen Menge an SO_2 entstehen erst Polythionsäuren in wesentlicher Menge, wenn das Molverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{S}_3$ mindestens 2 : 1 beträgt.

4) Umsetzung ätherischer Sulfanlösungen
bei einem grösseren SO_2 -Überschuss

Versuche 44 bis 47

Zweck: Vergleichsweise Umsetzung von H_2S , H_2S_2 und $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2\text{S}_2$ -Mischungen bei einem wesentlich gesteigerten SO_2 -Überschuss im Molverhältnis 1 : 20.

Durchführung: Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei den vorigen Versuchen. Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen waren:

SO_2 -Lsg.: 0,84 mMol pro 1 ml (16,8 ml n/10 Jod pro 1 ml);

H_2S -Lsg.: 0,34 mMol pro 1 ml (6,8 ml n/10 Jod pro 1 ml);

H_2S_2 -Lsg.: 0,76 mMol pro 1 ml (15,2 ml n/10 Jod pro 1 ml).

Ansätze und Analysenergebnisse zeigt Tabelle 22:

Vers.	Ansätze (in ml der Lsgn.)			Analysenwerte in ml n/10 Jod pro Gesamtmenge			
	SO_2 - Lsg.	H_2S - Lsg.	H_2S_2 - Lsg.	b	c	d	e
44	220	-	12,2	13,5	16,0	9,0	18,25
45	220	27,0	-	2,0	50,0	44,0	-
46	220	27,0	12,2	10,0	28,5	17,5	35,25
47	220	54,0	-	3,0	86,0	73,0	-

Tabelle 22

Ergebnis: Auch bei einem 20-fachen molaren SO_2 -Überschuss ist bei der Umsetzung des Disulfans nur eine geringe Steigerung der Polythionsäureausbeute festzustellen. Bei der Reaktion des Monosulfans dagegen entstehen auch hier bedeutend mehr Polythionsäuren, wie aus den errechneten Werten ersehen werden kann, die in Tabelle 7, Seite 36 angegeben sind.

Versuche 48 bis 59

Zweck: Versuchsreihe zur genauen vergleichswisen Untersuchung der Zunahme der Polythionsäuremenge bei der Umsetzung von H_2S , H_2S_2 und $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2\text{S}_2$ -Mischungen bei einem steigenden SO_2 -Überschuss (bis zu einem Molverhältnis 1 : 30).

Durchführung: Wie bei den vorigen Versuchen. Konzentrationen der verwendeten Lösungen waren:

SO_2 -Lsg.: 1,15 mMol pro 1 ml (23,0 ml n/10 Jod pro 1 ml).

H_2S -Lsg.: 0,26 mMol pro 1 ml (5,2 ml n/10 Jod pro 1 ml).

H_2S_2 -Lsg.: 0,68 mMol pro 1 ml (13,6 ml n/10 Jod pro 1 ml).

Ansätze und Analysenergebnisse zeigt Tabelle 23:

Vers.	Ansätze (in ml der Lsgn.)				Analysenwerte in ml n/10 Jod pro Gesamtmenge			
	H_2S -Lsg.	H_2S_2 -Lsg.	SO_2 -Lsg.	Äther	a	b	c	d
48	-	10,0	17,75	26	270,0	1,2	1,5	1,3
49	-	10,0	35,5	26	666,0	2,25	2,75	1,5
50	-	10,0	88,8	26	1880,0	3,5	4,0	3,0
51	-	10,0	177,5	26	3930,0	15,0	17,5	9,5
52	26,2	-	17,75	10	-	4,0	26,5	18,0
53	26,2	-	35,5	10	-	5,5	37,5	20,5
54	26,2	-	88,8	10	-	3,5	37,5	27,0
55	26,2	-	177,5	10	-	2,5	42,0	33,5
56	26,2	10,0	17,75	-	-	1,0	4,0	3,0
57	26,2	10,0	35,5	-	-	0,5	6,5	3,0
58	26,2	10,0	88,8	-	-	8,5	14,0	11,5
59	26,2	10,0	177,5	-	-	24,5	42,5	31,0

Tabelle 23

Ergebnis: Auf Grund der Berechnung in Teil III, Seite 37 ist das Ergebnis dieser Versuchsreihe dort auch diskutiert.

Versuche 60 bis 69

Zweck: Genau wie vorher, jedoch für das Trisulfan.

Durchführung: Die Konzentrationen der Lösungen waren folgende:

SO₂-Lsg.: 1,09 mMol pro 1 ml (21,8 ml n/10 Jod pro 1 ml).

H₂S-Lsg.: 0,315 mMol pro 1 ml (6,3 ml n/10 Jod pro 1 ml).

H₂S₂-Lsg.: 0,28 mMol pro 1 ml (5,6 ml n/10 Jod pro 1 ml).

Ansätze und Analysenergebnisse zeigt Tabelle 24:

Vers.	ml der eingesetzten Lösungen					Analysenwerte in ml n/10 Jod pro Gesamtmenge		
	H ₂ S- Lsg.	H ₂ S ₃ - Lsg.	SO ₂ - Lsg.	H ₂ O	Äther	b	c	d
60	-	10	7,7	22,3	9,0	0,25	0,5	0,45
61	-	10	77,0	-	9,0	3,0	3,25	2,0
62	8,9	-	7,7	22,3	10,0	1,75	9,75	6,5
63	8,9	-	15,4	14,6	10,0	3,75	12,0	8,0
64	8,9	-	38,5	-	10,0	4,0	15,5	11,75
65	8,9	-	77,0	-	10,0	6,25	20,75	13,5
66	8,9	10	7,7	22,3	-	0,45	0,5	0,35
67	8,9	10	15,4	14,6	-	0,75	1,0	0,75
68	8,9	10	38,5	-	-	1,5	2,5	1,6
69	8,9	10	77,0	-	-	1,95	2,7	2,1

Tabelle 24

Ergebnis: Siehe ebenfalls die in Teil III angegebenen Berechnung und Diskussion.

IV. Versuche zur Aufklärung der gelben Zwischenverbindungen

1) Untersuchung durch Jodoxydation

Versuch 70

Zweck: Versuch zur Oxydation der bei der Reaktion von Sulfan-
lösungen mit schwefliger Säure auftretenden Zwischenverbindun-
gen mit Jod zu Polythionsäuren.

Durchführung: Zu 30 ml SO₂-Lsg. (16,1 ml n/10 Jod pro 1 ml),
d.s. 24,2 mMol SO₂ (theor. Verbrauch 48,3 ml 1 n Jodlsg.)

wurden jeweils 8,1 mmol H_2S_2 bzw. H_2S_3 in einer ätherischen Lösung wie bisher im Laufe von 20 Min. langsam zugetropft. Anschliessend wurde rasch mit 1 n Jodlösung titriert (Jodverbrauch im Falle des Disulfans 17,7 ml, beim Trisulfan 20,0 ml 1 n Jodlösung). Dabei fiel sofort ein dicker gelber Niederschlag aus, der sich am Ende der Reaktion zu einem dicken gelben, schwefelartigen Klumpen zusammengeballt hatte. Nach Absaugen des Äthers und Ausflocken des restlichen Schwefels mittels Lanthannitrat wurde filtriert und in dem Filtrat auf Polythionsäuren geprüft. Qualitativ wurden mit Silbernitrat keine Polythionsäuren gefunden. Allerdings ist dieser Nachweis erschwert durch das in grossen Mengen vorliegende Jodid. Doch auch die Methoden des Sulfit- und Cyanidabbaus zeigten sehr geringe Werte (in der Grössenordnung von 0,3 - 0,6 ml n/10 Jod für die gesamte Lösung sowohl bei Disulfan als auch bei Trisulfan). Der abfiltrierte Schwefelklumpen war plastisch und in CS_2 unlöslich.

Ergebnis: Bei der Oxydation des Reaktionsgemisches aus Sulfanlösungen und schwefliger Säure mit Jod wurden keine Polythionsäuren gebildet.

Versuch 71

Zweck: Wie bei Versuch 70, jedoch sofortige schnelle Zugabe der Sulfanlösung zur schwefligen Säure.

Durchführung: In denselben Mengenverhältnissen wie beim vorigen Versuch wurden Disulfanlösung und schweflige Säure rasch in einem Titrierkolben zusammengegeben (nicht langsam zugetropft wie vorher), wobei sich die Lösung sofort wieder kräftig gelb färbte. Anschliessend wurde sofort wieder mit 1 n Jodlösung bis zum Umschlag von Stärke titriert. Es war wieder das Ausfallen von dicken plastischen Schwefelklumpen zu beobachten, die jedoch diesmal (nach Absaugen und Waschen mit Alkohol) in CS_2 zum Teil löslich waren. Die CS_2 -Lsg. gab mit Bleiacetatlg. einen rotbraunen Niederschlag, mit Cadmiumsulfatlg. eine hellgelbe Fällung, mit Hg(I) nitrat einen gelben Niederschlag und mit Silberionen einen braunen, sich schnell schwarz färbenden Niederschlag.

Das vom Schwefel befreite Filtrat wurde wie vorher auf Polythionsäuren geprüft. Der Sulfitabbau gab wieder einen sehr geringen Wert von 0,2 ml n/10 Jod für die gesamte Menge. Im Falle des Trisulfans wurden dieselben Ergebnisse gefunden. In anderen Versuchen wurden die Sulfanlösungen schnell mit der schwefligen Säure gemischt, dann aber mit der Jodoxydation 5 Min. gewartet. Auch dabei wurden dieselben Beobachtungen gemacht wie eben beschrieben und beim Sulfitabbau keine höheren Werte gefunden.

Ergebnis: Auch bei rascher Umsetzung von schwefliger Säure mit Sulfanlösungen und anschliessender Jodtitration ist keine Oxydation des gelben Zwischenproduktes zu Polythionsäuren zu beobachten.

Versuch 72

Zweck: Vergleichsweise Untersuchung, ob eine quantitative Oxydation des in dem gelben $[S_2O_3(SO_2)_x]^{--}$ -Komplex gebundenen Thiosulfats mittels Jod möglich ist.

Durchführung:

- a) 10 ml einer 0,78 molaren SO_2 -Lsg. (15,6 ml n/10 Jod pro 1 ml) wurden mit 10 ml einer 0,52 molaren $Na_2S_2O_3$ -Lsg. (5,2 ml n/10 Jod pro 1 ml) gemischt und gut verschlossen, um ein Entweichen des SO_2 zu verhindern. Beim Mischen trat eine kräftige Gelbfärbung der Lösung auf, eine Schwefelabscheidung wurde auch nach einigen Stunden noch nicht beobachtet. Von der Mischung wurden 5 ml abpipettiert und mit Jod titriert. Es wurden 49,8 ml n/10 Jod verbraucht (theor. 50,2). Nach der Jodoxydation wurde die Lösung wie üblich dem Sulfitabbau unterworfen. Der Jodverbrauch nach Sulfitabbau betrug 6,5 ml n/10 Jod (theor. 6,5 ml).
- b) Dieselbe Mischung wie bei a) wurde hergestellt und die ganze Lösung rasch mit 1 n Jodlösung titriert. Verbrauch: 20,6 ml. Nach Sulfitabbau dieser abtitrierten Lösung wurden nochmal 25,9 ml n/10 Jodlsg. für die bei der Oxydation entstandene Tetrathionsäure verbraucht (theor. 26,0 ml).
- c) 10 ml einer 1,4 molaren SO_2 -Lsg. (28,0 ml n/10 Jod pro 1 ml) wurden mit 10 ml einer 1,0 molaren $Na_2S_2O_3$ -Lsg. (10 ml n/10 Jod pro 1 ml) gemischt. Davon wurden 5 ml pipettiert und mit

n/10 Jod titriert. Verbrauch: 94,8 ml n/10 Jod (theoretisch 95,0 ml). Die abtitrierte Lösung wurde dem Sulfitabbau unterworfen, wobei der anschliessende Jodverbrauch 12,5 ml n/10 Jod betrug, was dem theoretischen Wert genau entsprach.

- d) 30 ml SO_2 -Lsg. (14,8 ml n/10 Jod pro 1 ml) wurden mit 10 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. versetzt und dann schnell mit 1 n Jodlösung titriert (Verbrauch 44,5 ml). Nach Sulfitabbau wurden 4,9 ml n/10 Jod verbraucht (theor. 5,0 ml).

Ergebnis: Sowohl bei Anwendung der in der Literatur angegebenen Konzentrationsverhältnisse (a, b, c), als auch der bei den Sulfanversuchen etwa auftretenden Konzentrationen (d) an SO_2 und $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ wurde festgestellt, dass auch dann eine Oxydation des $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Anteils mit Jod (n/10 und 1 n Lösungen) möglich ist, wenn das Thiosulfat komplex gebunden vorliegt. Gleichzeitig findet eine quantitative Oxydation des SO_2 zu Sulfat statt.

Versuch 73

Zweck: Qualitative Untersuchung des in der Literatur beschriebenen $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$ -Komplexes, sowie Prüfung, ob eine quantitative Erfassung des SO_2 - und des Thiosulfatanteils auch bei Anwendung der KURTENACKERSchen Methode möglich ist.

Durchführung:

- a) Es wurden jeweils Mischungen hergestellt, wie in Versuch 72 a und c angegeben. Qualitativ gaben diese Mischungen mit AgNO_3 -Lsg. einen gelbbraunen, sich rasch verfärbenden Niederschlag, mit Bleiacetatlg. eine rein weisse Fällung. CdSO_4 -Lösung gab keine Fällung.
- b) Es wurden 15 ml SO_2 -Lsg. (14,8 ml n/10 Jod pro 1 ml) mit 20 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. gemischt und auf 50 ml aufgefüllt. Die Lösung blieb gelb und klar. Je 10 ml dieser Mischung wurden pipettiert und der a-, b- und c-Wert der KURTENACKER-Methode ermittelt. Neben den gefundenen Werten sind die berechneten in Klammern angegeben: a-Wert: 48,2 (48,4) ml n/10 Jod; b-Wert: 3,95 (4,0) ml und c-Wert: 4,0 (4,0) ml n/10 Jod.

Ergebnis: Der gelbe $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$ -Komplex zeigt nicht die qualitativen Reaktionen der gelben Zwischenverbindungen der Reaktion $\text{H}_2\text{S}_x + \text{SO}_2$. Auch wenn SO_2 und Thiosulfat nebeneinander

als Komplex vorliegen, lassen sie sich nach der KURTENACKER-schen Methode getrennt genau bestimmen.

2) Untersuchung durch Oxydation mit
Dimethylsulfoxid

Versuch 74

Zweck: Untersuchung einer oxydierenden Wirkung von Dimethylsulfoxid auf Natriumthiosulfat und freie Thioschwefelsäure.

Durchführung: In verschiedenen Proben wurden jeweils 25 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. mit 3 ml Dimethylsulfoxid versetzt und bei Zimmertemperatur 4 Stunden stehen gelassen. Danach wurde mit Jod titriert und das noch vorliegende Thiosulfat bestimmt. Nach der Jodtitration wurde die Lösung dem Sulfitabbau unterworfen und dadurch gebildete Tetrathionsäure bestimmt. Probe a enthielt nur $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. und DMSO, Probe b wurde gleich beim Zusammengeben mit 5 ml 2 n H_2SO_4 angesäuert um Thioschwefelsäure freizusetzen, bei Probe c wurde das Ansäuern erst 10 Min. vor der Analyse vorgenommen. Die Titrationsergebnisse sind in Tabelle 25 angegeben:

Versuch	Jodverbr. ml n/10 Jod	Sulfitabb. ml n/10 Jod	Bemerkungen
74 a	25,0	12,55	Lösung völlig klar
b	0,2	12,44	Lösung trotz H_2SO_4 -Zusatz nach 4 Std. noch völlig klar
c	0,5	12,3	keine Trübung bei H_2SO_4 -Zusatz
d	25,0	12,5	ohne DMSO
e	24,7	2,5	kräftige S-Abscheidg. nach wenigen Minuten

Tabelle 25

Zum Vergleich wurde bei diesem Versuch in Probe d nur $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. ohne DMSO stehen gelassen und in Probe e mit H_2SO_4 angesäuerte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

Ergebnis: Neutrale Natriumthiosulfatlösung wird von Dimethylsulfoxid nicht angegriffen. Bei Anwesenheit von Dimethylsulfoxid tritt bei angesäuerten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen kein Zerfall der Thioschwefelsäure ein, sondern eine Oxydation derselben zu Tetrathionsäure.

Versuch 75

Zweck: Untersuchung, ob auch beim p_H -Wert der schwefligen Säure Thiosulfat durch Dimethylsulfoxid zu Tetrathionat oxydiert wird.

Durchführung: Unter Bedingungen, die etwa den Versuchen der Reaktion von Sulfanen mit SO_2 -Lsg. entsprachen, wurden 25 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zu einem Überschuss (60 ml 0,8 molare SO_2 -Lsg.) an schwefliger Säure, der 5 ml DMSO beigemischt waren, innerhalb von 20 Min. zugetropft. Dabei trat geringe Gelbfärbung auf, S-Abscheidung war nicht zu beobachten. Danach wurde die Mischung auf 100 ml aufgefüllt und sofort mit den beschriebenen Analysenmethoden (s.S. 14) analysiert. Die gefundenen Titrationswerte für jeweils die gesamte Lösung sind mit den berechneten (in Klammern) angegeben, die bei vollständiger Oxydation des Thiosulfats zu Tetrathionat zu erwarten wären:
b-Wert: 0,0 ml n/10 Jod (0,0 ml) ; c-Wert: 12,5 ml n/10 Jod (12,5 ml) ; d-Wert: 12,25 ml n/10 Jod (12,5 ml).

Ergebnis: Auch bei einem p_H -Wert der schwefligen Säure der angegebenen Konzentrationen, sowie beim Vorliegen von überschüssiger schwefliger Säure, wird Thiosulfat von Dimethylsulfoxid glatt zu Tetrathionsäure oxydiert. Die KURTENACKERsche Methode ist auch hier zur Untersuchung der Reaktion geeignet. Sie wird durch das Dimethylsulfoxid nicht gestört.

Versuch 76

Zweck: Untersuchung, ob eine Oxydation des $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Anteils zu $\text{S}_4\text{O}_6^{--}$ in dem gelben $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$ -Komplex mit Hilfe von Dimethylsulfoxid möglich ist.

Durchführung:

- a) Es wurde eine Mischung von 15 ml SO_2 -Lsg. (14,8 ml n/10 Jod pro 1 ml) und 20 ml n/10 Thiosulfatlösung hergestellt. Es trat kräftige Gelbfärbung auf. Dann wurden 5 ml Dimethylsulfoxid zugegeben und mit 5 ml 2 n H_2SO_4 angesäuert. Nach 5 Min. war die anfängliche Gelbfärbung verschwunden. Es wurde auf 50 ml aufgefüllt und jeweils 10 ml pipettiert. Werte für die gesamte Lösung waren (berechnete Werte bei vollständiger Oxydation in Klammern): b-Wert: 0,4 ml n/10 Jod (0,0 ml) ; c-Wert: 9,9 ml n/10 Jod (10,0 ml).
- b) Derselbe Versuch wurde ohne Zusatz von H_2SO_4 durchgeführt. Ergebnis: b-Wert = 0,3 ml n/10 Jod ; c-Wert = 10,1 ml n/10 Jod. Qualitativ zeigten beide Lösungen kräftige Polythionatreaktion mit Ag-Ionen.
- c) Als exakter Vergleich zu Versuch 72 wurden weiterhin 10 ml 0,78 molare SO_2 -Lsg. (15,6 ml n/10 Jod pro 1 ml) und 10 ml 0,52 molare $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. (5,2 ml n/10 Jod pro 1 ml) gemischt und mit 5 ml Dimethylsulfoxid versetzt. Nach 5 Min. war die zuerst aufgetretene gelbe Farbe völlig verschwunden. Eine Schwefeltrübung trat nicht auf. Nach Auffüllen auf 50 ml wurde sofort analysiert. Für die Gesamtmenge ergaben sich folgende Werte: b-Wert = 0,2 ml n/10 Jod (0,0 ml) ; c-Wert = 25,8 ml n/10 Jod (26,0 ml).

Ergebnis: Bei Umsetzung des gelben $[\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO}_2)_x]^{--}$ -Komplexes mit Dimethylsulfoxid erfolgt eine glatte Oxydation des $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Anteils zu Tetrathionsäure.

Versuch 77

Zweck: Versuche zur Oxydation des bei der Reaktion von Sulfanen mit schwefliger Säure auftretenden Zwischenproduktes mit Dimethylsulfoxid.

Durchführung: Es wurden vergleichende Ansätze mit H_2S und mit H_2S_2 , H_2S_3 und $\text{H}_2\text{S}_{4,4}$ durchgeführt.

- a) Zu 30 ml SO_2 -Lsg. (9,9 ml n/10 Jod pro 1 ml) wurden 5 ml DMSO gegeben und dann langsam 6,1 ml H_2S_2 -Lsg. (15,9 ml n/10 Jod pro 1 ml) (Molverhältnis $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S}_2 = 3 : 1$) innerhalb von 20 Min. zugetropft. Danach wurde wie üblich die Polythionatanalyse durchgeführt (siehe Tabelle 26).

- b) In einem Vergleichsansatz wurden dieselben Mengen eingesetzt, jedoch kein Dimethylsulfoxid zugegeben.
- c) In einem weiteren Versuch wurde zum Vergleich eine Reaktion mit denselben Mengen und Konzentrationen durchgeführt, jedoch statt H_2S_2 eine ätherische H_2S -Lsg. eingesetzt.
- d) Zu 30 ml SO_2 -Lsg. obiger Konzentration und 5 ml DMSO wurden ferner 15,5 ml H_2S_3 -Lsg. (6,4 ml n/10 Jod pro 1 ml) zuge-
tropft, was ebenfalls einem Molverhältnis von 3 : 1 entspricht,
und genau so analysiert.
- e) Derselbe Ansatz von d) wurde nochmals durchgeführt, jedoch
nicht das Sulfan langsam zuge tropft, sondern schnell mit der
schwefligen Säure gemischt.
- f) Ferner wurden zu einem 9-fachen molaren Überschuss an schwef-
liger Säure noch eine $\text{H}_2\text{S}_{4,4}$ -Lsg. in Gegenwart von DMSO ge-
tropft und zwar 6,0 ml Sulfanlösung (5,3 ml n/10 Jod pro
1 ml) zu 30 ml SO_2 -Lsg. obiger Konzentration.
Die Analysenwerte aller Reaktionen sind in Tabelle 26 ver-
gleichsweise zusammengestellt. Die Werte sind jeweils auf die
ganze Lösung bezogen:

Versuch	Ansatz	b-Wert ml n/10 Jod	c-Wert ml n/10 Jod
77 a	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}_2 + \text{DMSO}$	0,1	0,6
b	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}_2$ (ohne DMSO)	0,2	0,7
c	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	0,8	5,8
d	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}_3 + \text{DMSO}$	0,0	0,3
e	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}_3 + \text{DMSO}$	0,15	0,2
f	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}_{4,4} + \text{DMSO}$	0,0	0,1

Tabelle 26

Ergebnis: Bei Zusatz von Dimethylsulfoxid zu den Reaktionen von Sulfanen mit schwefliger Säure werden nicht mehr Polythionsau-
ren gebildet, als wenn man die Reaktionen ohne Dimethylsulfoxid durchführt. Ein Vergleich mit H_2S ohne DMSO zeigt die Bil-
dung beträchtlicher $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ -Mengen bei den verdünnten Kon-
zentrationen.

3) Untersuchung durch Metallsalzfällung

Versuch 78

Zweck: Qualitative Untersuchung ätherischer Sulfanlösungen.

Durchführung: Es wurden ätherische Lösungen von H_2S , H_2S_2 , H_2S_3 und $\text{H}_2\text{S}_{4,6}$, sowie CS_2 -Lösungen von $\text{H}_2\text{S}_{5,8}$ und von höherkettigen Sulfanen, wie sie in den Rückständen der Crackdestillation vorliegen, mit Blei- und Cadmiumsalzlösungen versetzt. Die Farben der jeweiligen Niederschläge sind in Tabelle 27 angegeben. Die Lösungen der Mischsulfane $\text{H}_2\text{S}_{4,6}$ und $\text{H}_2\text{S}_{5,8}$ wurden so erhalten, dass roher Polyschwefelwasserstoff mit Äther geschüttelt wurde. Dabei löste sich etwa die Hälfte im Äther und die Analyse mittels Sulfitabbau (s.S. 11) zeigte eine mittlere Kettenlänge von $x = 4,6$. Der ätherunlösliche Rückstand wurde in CS_2 gelöst und analysiert: mittlere Kettenlänge $x = 5,8$.

Sulfan	Bleisalz	Cadmiumsalz
H_2S	schwarz	orange-gelb
H_2S_2	schwarz	hellorange-gelb
H_2S_3	rötlichschwarz bis dunkelbraun	gelb
$\text{H}_2\text{S}_{4,6}$	orangebraun	hellgelb
$\text{H}_2\text{S}_{5,8}$	hellrotbraun	hellgelb
Crackrückstand	(hellrot)	(weissgelb)

Tabelle 27

Bei den Crackrückständen waren die Niederschläge jeweils sehr wenig und nur sichtbar bei frisch hergestellten, H_2S -freien Produkten. Die hellfarbigen Niederschläge bei den Rohöllösungen jedoch waren sehr kräftig und deutlich. Alle Niederschläge verfärbten sich nach wenigen Minuten über dunkelbraun nach schwarz, was eine Zersetzung zu Monosulfid beweist.

Ergebnis: Die Blei- und Cadmiumsalze der Sulfane zeigen mit

steigender Kettenlänge eine deutliche Farbaufhellung. Die Salze sind wenig beständig und zeigen einen schnellen Zerfall zu Monosulfid.

Versuche 79 bis 82

Zweck: Bestimmung des Prozentgehaltes an Cadmium und Schwefel von Cadmiumsalzen, die aus den Reaktionslösungen von Sulfanen mit schwefliger Säure, sowie aus reinen Sulfanlösungen gefällt wurden.

Durchführung: Bei den Versuchen 81 und 82 wurden die Salze CdS_2 und CdS_3 hergestellt, indem eine wässrige Cadmiumsulfatlösung zu reinen ätherischen Di- bzw. Trisulfanlösungen gegeben wurde. Es fielen orangegelbe bis gelbe Niederschläge aus.

Bei den Versuchen 79 und 80 wurden Mischungen von H_2S_2 bzw. H_2S_3 mit schwefliger Säure im Molverhältnis 1 : 3 hergestellt und kurz nach dem Zusammengeben dieser beiden Lösungen die CdSO_4 -Lösung zugegeben. Diesmal zeigten die Fällungen hellgelbe Farben. Die Niederschläge wurden so schnell wie möglich durch Absaugen oder Zentrifugieren von der Lösung getrennt, mehrmals gut gewaschen und dann getrocknet. Zur Cadmiumanalyse wurde eine bestimmte Menge des Salzes in einem vorher gewogenen Porzellantiegel mit conc. H_2SO_4 vorsichtig zweimal bis zur Trockne abgeraucht. Das Cadmiumsulfat wurde dann im Tiegelofen bei etwa 600°C geglüht und dann gewogen.

Zur Schwefelbestimmung wurde ein weiterer Teil des Cd-Salzes in einer WURZSCHMITT-Bombe mit Natriumperoxid aufgeschlossen, die Schmelze dann mit Wasser herausgewaschen, die Lösung mit HCl angesäuert und von Verunreinigungen abfiltriert. Danach wurde mit 10 %iger BaCl_2 -Lsg. in der Wärme das BaSO_4 gefällt, über Nacht stehen gelassen und dann durch einen A_1 -Tiegel abgesaugt. Ferner wurde jeweils ein weiterer Teil der Salze im Soxhlet mehrere Stunden mit CS_2 extrahiert und anschliessend wieder der Schwefelgehalt bestimmt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengestellt.

Ergebnis: Die Analysen haben einerseits gezeigt, dass die Cadmiumsalze von Trisulfan und Disulfan auch in getrocknetem Zustand nicht beständig sind und leicht in CdS und Schwefel

Vers.	eingesetztes Cd - Salz	vor Extraktion				nach Extr.	
		Einw. mg	CdSO ₄ mg	Einw. mg	BaSO ₄ mg	Einw. mg	BaSO ₄ mg
79	CdS _x (H ₂ S ₂ + SO ₂)	96,0	74,6	92,5	373,1	68,6	110,6
80	CdS _x (H ₂ S ₃ + SO ₂)	57,4	37,7	75,6	350,0	37,2	56,0
81	CdS ₂	-	-	88,5	240,5	49,2	70,7
82	CdS ₃	97,6	90,4	153,8	532,8	88,6	124,5

Tabelle 28

zerfallen, andererseits aber vor allem, dass bei der Reaktion der Sulfane H₂S₂ und H₂S₃ mit schwefliger Säure intermediär Sulfane mit längeren Schwefelketten (im Durchschnitt etwa 4,5 bzw. 6 Schwefelatome) auftreten müssen, deren Cadmiumsalze aus den Reaktionslösungen isoliert wurden. Nicht entschieden wird jedoch durch diese Versuche, ob diese Cd-Salze die primär ausfallenden Produkte sind, oder ob zunächst Verbindungen der Zusammensetzung CdS_xO als Salze der in Teil III diskutierten Verbindungen H₂S_xO gefällt werden, die sich dann rasch während der Aufarbeitung unter Sauerstoffabgabe in die Verbindungen CdS_x umwandeln.

V. Versuche zur Aufklärung der Reaktionshemmung

Versuch 53

Zweck: Versuch zur Hemmung der Polythionsäurebildung bei der Reaktion von H₂S mit SO₂ durch gleichzeitigen Zusatz von überschüssigem Thionylchlorid.

Durchführung: 22,1 ml einer SO₂-Lsg., die 10,45 ml n/10 Jod pro 1 ml verbrauchte, was einem Gesamtgehalt von 11,58 mMol SO₂ entspricht, wurden mit 27,9 ml H₂O verdünnt und dazu unter

Rühren 50 ml H_2S -Wasser (7,7 ml n/10 Jod pro 5 ml), d.s. 3,85 mMol H_2S , langsam zugetropft. Es wurden zwei Parallelversuche durchgeführt und bei dem einen aus einem zweiten Tropftrichter, dessen Eintropfrohr unmittelbar neben dem ersten lag, gleichzeitig mit dem H_2S eine Lösung von 2,95 ml frisch über Leinöl und Chinolin destilliertem SOCl_2 , d.s. 23,2 mMol SOCl_2 ($d_{\text{SOCl}_2} = 1,638$), in 30 ml Äther zugetropft (Versuch 83 b). Das entsprach einem Molverhältnis von $\text{SO}_2 : \text{SOCl}_2 : \text{H}_2\text{S} = 3 : 6 : 1$. Die Aufarbeitung wurde wie bei den früheren Versuchen durchgeführt. In beiden Fällen war qualitativ eine kräftige Polythionatreaktion zu beobachten. Die Werte der quantitativen Polythionatanalyse sind für die beiden Versuche angegeben (bezogen auf die Gesamtmenge):

Vers.83 a: b-Wert = 1,2; c-Wert = 11,1; d-Wert = 9,4.

Vers.83 b: b-Wert = 1,0; c-Wert = 10,5; d-Wert = 9,0.

Daraus errechnet sich ein Prozentgehalt an Polythionsäuren in mMol pro mMol H_2S von 22,9 % für Versuch a und von 22,1 % für Versuch b.

Ergebnis: Bei einem geeigneten Zusatz von Thionylchlorid bei der Umsetzung von H_2S mit SO_2 ist keine Abnahme der Polythionsäureausbeute gegenüber einem Versuch ohne SOCl_2 zu beobachten.

Versuch 84

Zweck: Umsetzung von H_2S -Wasser mit ätherischer SOCl_2 -Lsg.

Durchführung: Dieselbe Menge H_2S -Lsg. wie im vorigen Versuch (3,85 mMol H_2S) wurde unter Rühren in derselben Zeit (20 Minuten) zu einer Lösung von 4,4 ml SOCl_2 (d.s. 34,75 mMol SOCl_2) in 30 ml Äther zugetropft. Das Molverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SOCl}_2$ war also = 1 : 9. Die Analysen ergaben folgende Werte für die Gesamtmenge:

b-Wert = 0,5 ml; c-Wert = 10,1 ml; d-Wert = 8,8 ml n/10 Jod.

Ein Vergleich mit Versuch 83 a zeigt also, dass auch hier nahezu die der H_2S -Menge entsprechende Polythionsäuremenge entstanden war.

Ergebnis: Die Umsetzung von H_2S -Wasser mit ätherischer SOCl_2 -Lösung bei einem 9-fachen SOCl_2 -Überschuss liefert etwa dieselbe Menge Polythionsäuren wie die Umsetzung derselben H_2S -

Menge mit schwefliger Säure. Eine Hemmung der Polythionsäurebildung durch SOCl_2 ist also auch hier nicht zu beobachten.

Versuch 85

Zweck: Qualitative Untersuchung des Verhaltens von H_2S gegenüber SOCl_2 in Äther.

Durchführung: Zu ätherischer H_2S -Lsg. wurden einige ml SOCl_2 gegeben, sodass dieses im Überschuss vorlag. Nach wenigen Sekunden trat eine gelbe Färbung der Lösung auf, die sich nach einiger Zeit langsam aufhellte. Nach 15 Min. begann sich die Lösung zu trüben, und nach einer Stunde hatte sich ein gelber Niederschlag abgesetzt, der plastisch und in CS_2 nahezu unlöslich war. Gleichzeitig war aber sowohl in der Lösung als auch im Gasraum darüber mit Bleiacetat noch H_2S nachweisbar. Erst nach etwa 3 Std. war das H_2S völlig verschwunden.

Ergebnis: H_2S reagiert mit SOCl_2 in Äther langsam zu einer Verbindung, die sich wie μ -Schwefel verhält, die jedoch nicht genauer untersucht wurde. Die Reaktion verläuft jedoch so langsam, dass bei dem im folgenden beschriebenen Versuch die Hauptmenge des H_2S noch mit schwefliger Säure zur Reaktion gebracht werden konnte.

Versuch 86

Zweck: Umsetzung einer Mischung von ätherischem H_2S und SOCl_2 mit schwefliger Säure.

Durchführung: Zu 30 ml der SO_2 -Lsg. von Versuch 83 a, d.s. also 15,69 mmol SO_2 , wurden 13,2 ml einer ätherischen H_2S -Lsg. (7,9 ml n/10 Jod pro 1 ml), d.s. 5,23 mmol H_2S , innerhalb von 15 Min. langsam zugetropft, was einem Molverhältnis von $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S} = 3 : 1$ entspricht. In einem Parallelversuch (86 b) wurde die ätherische H_2S -Lsg. unmittelbar vor dem Zutropfen mit 6 ml SOCl_2 gemischt, was etwa 47,0 mmol SOCl_2 entspricht, also einem 9-fachen Überschuss gegenüber H_2S . Bei beiden Ansätzen wurden die Analysen unter denselben Bedingungen durchgeführt und ergaben folgende Werte:

Vers. 86 a: b-Wert = 1,3; c-Wert = 17,1; d-Wert = 14,4.

Vers. 86 b: b-Wert = 0,2; c-Wert = 14,8; d-Wert = 12,2.

Ergebnis: Bei der Umsetzung einer Mischung von H_2S und SOCl_2 in Äther mit wässriger schwefliger Säure wird die Reaktion des H_2S -Anteils zu Polythionsäuren nur sehr wenig zurückgedrängt. Die geringe Abnahme der Polythionsäureausbeute ist durch die langsame Reaktion des H_2S mit SOCl_2 erklärlich. Eine direkte Hemmung der Reaktion ist aus dem Versuch nicht ersichtlich.

Versuch 87

Zweck: Qualitative Untersuchung des Verhaltens von H_2S gegenüber Dimethylsulfoxid in Wasser.

Durchführung: 50 ml der H_2S -Lösung von Versuch 83 wurden mit 5 ml Dimethylsulfoxid versetzt und stehen gelassen. Nach etwa 20 Min. begann sich die Lösung langsam zu trüben und wurde bald milchig. Nach jeweils 1 Std. wurde in einer Probe auf H_2S geprüft. Mit Ag-, Pb- und Cd-Ionen war noch nach 8 Std. H_2S deutlich nachweisbar.

Ergebnis: H_2S reagiert mit überschüssigem Dimethylsulfoxid nur sehr langsam.

Versuch 88

Zweck: Untersuchung, ob ein Zusatz von Dimethylsulfoxid die Polythionsäurebildung bei der Reaktion von H_2S mit SO_2 zu hemmen vermag.

Durchführung: Wie bei Versuch 83 wurden 22,1 ml derselben SO_2 -Lösung wieder mit 50 ml der H_2S -Lösung zur Reaktion gebracht, der SO_2 -Lsg. jedoch vorher etwa 5 ml Dimethylsulfoxid zugesetzt. Die Analysenwerte für die Gesamtmenge waren folgende: b-Wert = 0,1 ml; c-Wert = 12,8 ml; d-Wert = 10,1 ml. Diese Werte lassen sich direkt mit denen von Vers. 83 vergleichen.

Ergebnis: Ein Zusatz von Dimethylsulfoxid zur Reaktion von H_2S mit SO_2 verhindert die Reaktion dieser Stoffe zu Polythionsäuren nicht, sondern steigert sogar die Polythionsäureausbeute noch in geringem Masse.

Versuch 89

Zweck: Versuch zur Verhinderung der Polythionsäurebildung bei der Reaktion von H_2S mit SO_2 durch nascierenden Wasserstoff.

Durchführung: Zu 100 ml SO_2 -Lsg. (0,175 mMol SO_2 pro 1 ml) wurden einige Spatelspitzen feiner Zinkspäne gegeben, durch kräftiges Rühren in der Lösung verteilt, und dann 46,5 ml H_2S -Lsg. (0,125 mMol H_2S pro 1 ml) langsam zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens (20 Min.) wurde die Lösung vom Zink abgetrennt und auf Polythionsäuren untersucht. In einem Vergleichsversuch (b) wurde die Reaktion genau so durchgeführt, jedoch vorerst ohne Zinkzusatz. Erst nach Beendigung des Zutropfens nach 20 Min. wurde der Lösung dieselbe Menge Zink wie vorher zugesetzt und weitere 20 Min. mit der Lösung gut vermischt. Danach wurde ebenfalls wieder vom Zink getrennt und auf Polythionsäuren analysiert. Ein dritter Versuch (c) wurde völlig ohne Zinkzusatz durchgeführt, er dient als Vergleichswert. Es wurden folgende Werte gefunden (bezogen auf die gesamte Lösung):

Vers. 89 a: b-Wert = 0,3; c-Wert = 6,9; d-Wert = 6,8.

Vers. 89 b: b-Wert = 0,25; c-Wert = 7,2; d-Wert = 6,2.

Vers. 89 c: b-Wert = 0,4; c-Wert = 7,5; d-Wert = 6,3.

Ergebnis: Eine Hemmung der Reaktion von H_2S mit SO_2 zu Polythionsäuren durch Zink in schwefligsaurer Lösung ist nicht zu beobachten.

Versuche 90 und 91

Zweck: Wie bei Versuch 89, jedoch bei geänderten Bedingungen.

Durchführung: Wie beim vorigen Versuch wurden je 2 Vergleichsversuche durchgeführt (a und b), jedoch an Stelle von Zinkspänen feiner Zinkstaub eingesetzt (Vers. 90). Bei Versuch 91 wurden wieder Zinkspäne verwendet, jedoch gleichzeitig noch 20 ml 2 n H_2SO_4 zugesetzt. Für diese Versuche sind nur die (durch die b-Werte korrigierten) c-Werte angegeben, da sie vergleichsweise ein direktes Mass für die jeweils vorliegende Polythionsäuremenge darstellen. Diese c-Werte waren folgende: Vers. 90 a: 0,3 ml; Vers. 90 b: 0,4 ml; Vers. 91 a: 0,25 ml; Vers. 91 b: 0,3 ml. Da bei allen Versuchen derselbe Ansatz verwendet wurde, kann als absoluter Vergleichswert 89 c dienen.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen ist der Nachweis einer Reaktionshemmung nicht mehr möglich, da bereits gebildete Polythionsäuren ebenfalls reduziert werden.

D. Zusammenfassung

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, das Verhalten von Sulfanen gegenüber wässriger schwefliger Säure zu untersuchen. Da das Grundglied der Sulfanreihe, das Monosulfan, mit überschüssiger wässriger schwefliger Säure in einer komplizierten Reaktion Gemische verschiedener Reaktionsprodukte liefert, die den Namen WACKENRODERsche Flüssigkeit tragen und vor allem verschiedene Polythionsäuren enthalten, so war eine ähnliche Reaktion auch von den Sulfanen mit mehr als einem Schwefelatom zu erwarten. Diese Reaktion sollte entweder in Analogie zu einem für die WACKENRODERsche Reaktion diskutierten Mechanismus verlaufen, oder es sollte, da die höheren Sulfane sehr wasserempfindlich sind, primär ein Zerfall zu H_2S und Schwefel erfolgen und der dabei gebildete Schwefelwasserstoff dann in einer normalen WACKENRODERschen Reaktion sich mit der schwefligen Säure umsetzen.

Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, dass die Reaktion von Disulfan und Trisulfan mit wässriger schwefliger Säure völlig anders verläuft als die von Schwefelwasserstoff. In der ersten Reihe von Versuchen wurden die reinen Sulfane mit der schwefligen Säure unter verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht, ohne dass sie vorher in einem Lösungsmittel gelöst wurden. Ferner wurden Natriumpolysulfidlösungen mit Natriumsulfidlösungen in saurem Medium bei verschiedenen pH -Werten miteinander umgesetzt. In Vergleichsversuchen wurden jeweils unter denselben Bedingungen H_2S bzw. Na_2S in die Reaktion eingesetzt. In allen Fällen wurden die Reaktionsprodukte mit Hilfe verschiedener Abbaumethoden analytisch bestimmt. Es zeigte sich, dass nur im Falle des Monosulfans beträchtliche Mengen an Polythionsäuren bei der Reaktion gebildet wurden. Die Hauptreaktionsprodukte bei der Reaktion der Sulfane H_2S_2 und H_2S_3 mit überschüssiger schwefliger Säure waren nur Schwefel und Polysulfan H_2S_x , deren Mengenverhältnis stark vom Molverhältnis des eingesetzten Sulfans zur schwefligen

Säure abhängig war. Dabei wurde umso mehr Polysulfan erhalten, je geringer der SO_2 -Überschuss war. Von einem etwa 5-fachen SO_2 -Überschuss an bildete sich kein Polysulfan mehr, sondern lediglich Schwefel. Auch die p_H -Abhängigkeit des Verhältnisses der entstehenden Mengen von Polysulfan und Schwefel wurde untersucht und festgestellt, dass mit abnehmendem p_H -Wert sich das Mengenverhältnis zu Gunsten des Polysulfans verschiebt.

Die Versuche zeigten, dass bei der Berührung mit der wässrigen Phase nicht etwa ein Zerfall der Sulfane zu H_2S und Schwefel erfolgt, sowie eine Weiterreaktion des entstehenden H_2S mit SO_2 , sondern dass je nach den Bedingungen eine direkte Redoxreaktion zwischen H_2S_2 bzw. H_2S_3 und SO_2 einerseits, sowie eine Reaktion der Sulfane H_2S_2 und H_2S_3 mit Schwefel zu dem in wässrigem Medium relativ stabilen Polysulfan andererseits miteinander konkurrieren.

In einer anderen Versuchsreihe wurden ätherische Sulfanlösungen (H_2S , H_2S_2 , H_2S_3) mit wässriger schwefliger Säure zur Reaktion gebracht und dabei das Verhältnis von wässriger zu ätherischer Phase variiert. Diese Versuche zeigten ebenfalls, dass die H_2S -Lösungen eindeutig unter Bildung beträchtlicher Mengen an Polythionsäuren reagieren, während Disulfan und Trisulfan Polythionsäuren überhaupt nicht, oder doch nur in verschwindenden Mengen liefern. Durch mehrere Versuchsreihen, die einen sicheren Vergleich der jeweiligen Verhältnisse ermöglichten, wurde ausserdem festgestellt, dass auch bei einer Steigerung des molaren Überschusses an SO_2 bis auf das 30-fache die Ausbeute an Polythionsäuren bei der Umsetzung mit H_2S_2 und H_2S_3 nur geringfügig ansteigt, während die bei der Reaktion mit H_2S in den jeweils analogen Fällen resultierenden Polythionsäuremengen immer um eine Grössenordnung höher liegen.

Um festzustellen, ob das Fehlen von Polythionsäuren in den Reaktionsendprodukten im Falle der höheren Sulfane darauf zurückzuführen ist, dass Polythionsäuren gar nicht erst gebildet wurden, oder darauf, dass sie zwar zunächst entstehen,

aber durch gleichzeitig noch vorliegendes überschüssiges Sulfan z.B. nach Art eines Polysulfidabbaus in saurer Lösung wieder zerstört werden, wurden Mischungen ätherischer H_2S - und H_2S_2 - (H_2S_3 -) Lösungen mit der schwefligen Säure zur Reaktion gebracht. Tatsächlich wurde dabei eine viel geringere $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ -Menge erhalten, als von dem H_2S -Anteil zu erwarten wäre. So war also dem Di- bzw. Trisulfan der genannte störende Einfluss zunächst einmal wohl zuzuschreiben.

In einer Reihe weiterer Versuche jedoch, bei denen die Monosulfanlösungen einerseits, bzw. die Di- und Trisulfanlösungen andererseits nicht gleichzeitig als Mischung, sondern zeitlich getrennt voneinander in verschiedener Reihenfolge mit der schwefligen Säure umgesetzt wurden, konnte bewiesen werden, dass Polythionsäuren von den Sulfanen H_2S_2 und H_2S_3 unter den vorliegenden Bedingungen nicht wieder angegriffen werden, wenn sie einmal gebildet sind. Gleichzeitig war dadurch klar geworden, dass die Sulfane eine deutliche Hemmung der Polythionsäurebildung aus H_2S und wässriger schwefliger Säure bewirken können. Diese Reaktionshemmung bleibt im wesentlichen auch erhalten, wenn die Sulfanmischung mit einem sehr grossen SO_2 -Überschuss (bis zur 30-fachen molaren Menge) zur Umsetzung gebracht wird, besonders beim Trisulfan.

Es erschien wahrscheinlich, dass nicht die Sulfane selbst die genannte Hemmung bewirken, sondern dass sie primär mit der schwefligen Säure ein Zwischenprodukt bilden, dem dann seinerseits diese Reaktionshemmung zuzuschreiben ist. Bei allen Umsetzungen von ätherischen Sulfanlösungen war das Auftreten intensiv gelb gefärbter Lösungen beobachtet worden, deren Farbe nach etwa 20 Minuten wieder verschwand. Es wurde festgestellt, dass solche Lösungen bei noch vorliegendem SO_2 -Überschuss solange mit anschliessend zugetropften H_2S -Lösungen keine Polythionsäuren ergeben, solange diese gelbe Farbe erhalten ist. Dadurch war klar geworden, dass die Hemmung der Reaktion von H_2S mit SO_2 zu Polythionsäuren sicherlich durch ein primäres Reaktionsprodukt der Umsetzung von H_2S_2 (bzw. H_2S_3) mit SO_2 bewirkt wird.

Weitere Versuche sollten die Natur dieser Zwischenverbindungen klären. Zunächst wurde auf die aus qualitativen Beobachtungen und aus theoretischen Überlegungen abzuleitenden Möglichkeiten geprüft, so auf das Vorliegen von Sulfanmonosulfonsäuren einerseits und eines gelben Thioschwefelsäure/ SO_2 -Komplexes andererseits. Es wurde versucht, eine Oxydation dieser Verbindungen durchzuführen. Diese sollte im Falle der Sulfanmonosulfonsäuren zu Polythionsäuren, im Falle des Thio-sulfats speziell zu Tetrathionsäure führen. Diese Säuren sollten dann in den Lösungen leicht nachzuweisen sein. Eine solche Oxydation der gelben Verbindungen mittels Jod konnte aber nicht erreicht werden. Durch vergleichende Versuche, die die quantitative Oxydierbarkeit von an SO_2 komplex gebundener Thioschwefelsäure bewiesen, wurde festgestellt, dass weder $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ noch Sulfanmonosulfonsäuren in den Reaktionslösungen vorliegen konnten.

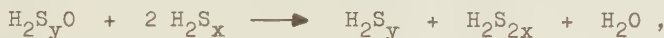
Eine noch exaktere Nachweismethode für neben überschüssiger schwefliger Säure in geringen Mengen auftretende Thioschwefelsäure wurde in der Reaktion mit Dimethylsulfoxid gefunden. Dieses stellt ein Reagens dar, das während der ganzen Reaktion in der Lösung vorliegen kann und jeweils frei werdende Thioschwefelsäure in Tetrathionsäure überführt, ohne in beträchtlichem Masse mit der schwefligen Säure zu reagieren und dadurch die mit der schwefligen Säure ablaufende Reaktion abubrechen. Auch mit dieser Methode wurde jedoch kein Auftreten von Thioschwefelsäure nachgewiesen.

Ein Vergleich der qualitativen Reaktionen der gelben Zwischenverbindungen mit Lösungen höherer Sulfane H_2S_x ($x > 4$) zeigte schliesslich, dass auch bei diesen Sulfanen dieselben charakteristischen Reaktionen mit Bleisalzlösung auftreten, wie sie bis jetzt für Sulfanmonosulfonsäuren für typisch gehalten wurden. Aus den beschriebenen gelben Reaktionslösungen konnten weiterhin durch Fällung mittels Cadmiumsalzlösung Salze isoliert werden, deren Zusammensetzung Cadmiumsalzen von Sulfanen der Kettenlänge 4,5 bzw. 6 entsprach, wenn Sulfane der Kettenlänge 2 bzw. 3 in die Reaktion eingesetzt wurden.

Auf Grund aller beschriebenen Versuchsergebnisse wurde schliesslich diskutiert, welche der zunächst erwogenen theoretisch denkbaren Reaktionswege bei der Umsetzung von H_2S_2 und H_2S_3 mit überschüssiger schwefliger Säure in wässrigem Medium auszuschliessen sind. Es wurde eine Hypothese aufgestellt, die es ermöglicht, alle beobachteten Vorgänge befriedigend zu erklären. Dabei ist anzunehmen, dass die Umsetzung der Sulfane mit der schwefligen Säure so verläuft, dass die Sulfane bei der Berührung mit der wässrigen Phase in H^+ und HS_x^- Ionen dissoziieren und dann die HS_x^- Ionen durch eine nucleophile Substitution nacheinander beide HO-Gruppen der symmetrischen Form der undissoziierten schwefligen Säure ersetzen, wobei Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel $\text{H}_2\text{S}_y\text{O}$ gebildet werden nach der allgemeinen Gleichung



Diese Verbindungen sind wegen ihres polaren Charakters in dem wässrigen Medium noch löslich und kurzzeitig beständig, reagieren aber alsbald mit weiterem Sulfan unter Wasserabspaltung und Bildung höherer Sulfane etwa nach der Gleichung



welche dann je nach den Bedingungen entweder in der rein wässrigen Phase als unlösliche Polysulfane ausfallen und so der weiteren Oxydation entzogen werden, oder in dem Äther-Wasser-Medium sofort nach demselben Schema erneut mit der schwefligen Säure reagieren, so dass schliesslich eine vollständige Oxydation zu kettenförmigem Schwefel resultiert.

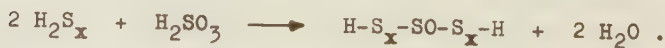
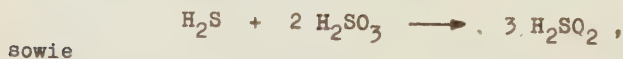
Die Verbindungen $\text{H}_2\text{S}_y\text{O}$ tragen dieselben endständigen HS-Gruppen wie höhere Sulfane und Sulfanmonosulfonsäuren, so dass die ähnlichen Fällungsprodukte mit Metallsalzen (Blei und Cadmium) verständlich sind. Diese Salze sind aber so unbeständig, dass bei der Analyse nur mehr eine dem zugrunde liegenden Sulfan entsprechende Zusammensetzung gefunden wird. Ob die beobachtete gelbe Farbe der Lösungen den Verbindungen $\text{H}_2\text{S}_y\text{O}$ selbst zugeschrieben werden muss oder einem Komplex

dieser Verbindungen oder ihrer Anionen S_yO^{--} mit SO_2 , kann nicht entschieden werden.

Der beobachtete grundlegende Unterschied des Verhaltens von Monosulfan einerseits und den höheren Sulfanen andererseits gegenüber wässriger schwefliger Säure wird auf die unterschiedliche Acidität dieser Stoffe zurückgeführt. Während schon das Disulfan so stark dissoziiert, dass sein Anion die beschriebene Substitutionsreaktion an der schwefligen Säure eingehen kann, reagiert beim Monosulfan vorwiegend die undissoziierte Molekel.

Gleichzeitig muss geschlossen werden, dass die Bildung der Hauptmenge der Polythionsäuren im Falle des Monosulfans nicht durch einen Sulfitabbau des intermediär gebildeten fein verteilten Schwefels erfolgt, da solcher Schwefel auch im Falle der höheren Sulfane auftritt und dennoch dabei keine Polythionsäuren entstehen. Ein solcher Mechanismus kann nur für Nebenreaktionen zutreffen. Es ist also offensichtlich, dass die Bildung der grösseren Menge der Polythionsäuren bei der Umsetzung von H_2S mit überschüssiger schwefliger Säure über ein instabiles Zwischenprodukt verlaufen muss, das sich aus der undissoziierten H_2S -Molekel und der schwefligen Säure bildet.

Für dieses Zwischenprodukt erscheint die Identität mit Sulfoxylsäure sehr wahrscheinlich. Als wesentliches Argument dafür kann die beschriebene Reaktionshemmung durch gleichzeitige Anwesenheit von Sulfanen gelten. Wenn man nämlich noch einmal die Primärschritte der beiden zu vergleichenden Reaktionen formuliert, so ergibt sich:



Eine Wechselwirkung dieser beiden Zwischenprodukte, wenn sie nebeneinander gleichzeitig entstehen, oder wenn H_2S mit schwefliger Säure in einer Lösung zur Reaktion gebracht wird, in

der das Zwischenprodukt $\text{H}_2\text{S}_y\text{O}$ noch vorliegt, wäre dann ohne weiteres verständlich durch eine Oxydation der Sulfoxylsäure durch die Verbindungen $\text{H}_2\text{S}_y\text{O}$ zu Sulfit nach der Gleichung



wobei der Übergang des labil gebundenen semipolaren Sauerstoffs an eines der beiden freien Elektronenpaare des Sulfoxylatanions stattfindet. Das Schlüsselprodukt H_2SO_2 wird dadurch abgefangen und die Polythionsäurebildung gehemmt.

E. Literaturverzeichnis

- 1) C.W.SCHEELE, Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, Upsala 1777
- 2) CH.L.BERTHOLLET und J.J.WELTER, Ann.chim.phys.
(1), 25, 233 (1798)
- 3) I.BLOCH und F.HÖHN, Chem.Ber. 41, 1971 (1908)
- 4) I.BLOCH, F.HÖHN und L.WEISS, Chem.Ber. 41, 1975 (1908)
- 5) J.H.WALTON und L.B.PARSONS, J.Am.Chem.Soc. 43, 2539 (1921)
- 6) K.H.BUTLER und O.MAASS, J.Am.Chem.Soc. 52, 2184 (1930)
- 7) F.FEHÉR und M.BAUDLER, Z.anorg.allg.Chem. 253, 170 (1947),
ibid. 254, 251 (1947)
- 8) F.FEHÉR und M.BAUDLER, Z.anorg.allg.Chem. 254, 289 (1947)
- 9) F.FEHÉR und M.BAUDLER, Z.anorg.allg.Chem. 258, 132 (1949)
- 10) F.FEHÉR, W.LAUE und G.WINKHAUS, Z.anorg.allg.Chem.
288, 113 (1956)
- 11) F.FEHÉR und G.WINKHAUS, Z.anorg.allg.Chem. 288, 123 (1956)
- 12) F.FEHÉR und W.LAUE, Z.Naturf. 8 b, 687 (1953)
- 13) F.FEHÉR und G.HITZEMANN, Z.anorg.allg.Chem. 294, 50 (1958)
- 14) F.FEHÉR und R.SCHULZE-RETTMER, Z.anorg.allg.Chem.
295, 262 (1958)
- 15) F.FEHÉR, W.KRUSE und W.LAUE, Z.anorg.allg.Chem.
292, 203 (1957)
- 16) F.FEHÉR, W.LAUE und G.WINKHAUS, Z.anorg.allg.Chem.
290, 52 (1957)
- 17) F.FEHÉR und M.BAUDLER, Z.Elektrochem.angew.phys.Chem.
47, 844 (1941)
- 18) G.SCHWARZENBACH und A.FISCHER, Helv.Chim.Acta,
43, 1365 (1960)

- 19) F.FEHÉR, W.LAUE und J.KRAEMER, Z.anorg.allg.Chem. 281, 151 (1955)
- 20) F.FEHÉR und G.REMPE, Z.anorg.allg.Chem. 281, 161 (1955)
- 21) M.SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chem. 289, 158 (1957)
- 22) M.SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chem. 289, 175 (1957)
- 23) M.SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chem. 289, 193 (1957)
- 24) M.SCHMIDT und G.TALSKY, Chem.Ber. 90, 1673 (1957)
- 25) M.SCHMIDT und H.HEINRICH, Angew.Chem. 70, 572 (1958)
- 26) F.CLUZEL, Ann.Chim.Phys. 84, 116 (1812)
- 27) W.BILTZ und M.BRÄUTIGAM, Z.anorg.allg.Chem. 162, 49 (1927)
- 28) M.GOEHRING, Fortschr.chem.Forsch. 2, 444 (1952)
- 29) E.H.RIESENFELD und G.W.FELD, Z.anorg.allg.Chem. 119, 225 (1921)
- 30) O.v.DEINES und H.GRASSMANN, Z.anorg.allg.Chem. 220, 337 (1934)
- 31) H.WACKENRODER, Arch.Pharm. 97, 272 (1846)
- 32) H.WACHENRODER, Lieb.Ann.Chem. 60, 189 (1846)
- 33) H.BASSET und R.G.DURRANT, J.Chem.Soc. 1927, 1401
- 34) H.DEBUS, Lieb.Ann.Chem. 244, 76 (1888)
- 35) F.FOERSTER und A.HORNIG, Z.anorg.allg.Chem. 125, 86 (1922)
- 36) F.FOERSTER und O.SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chem. 209, 145 (1932)
- 37) E.HEINZE, J.prakt.Chem. 99, 109 (1919)
- 38) J.JANICKIS, Z.anorg.allg.Chem. 225, 177 (1935)
- 39) E.H.RIESENFELD, Z.anorg.allg.Chem. 141, 109 (1924)
- 40) H.STAMM und M.GOEHRING, Z.anorg.allg.Chem. 242, 413 (1939)
- 41) F.FOERSTER, Z.anorg.allg.Chem. 141, 228 (1924)
- 42) F.FOERSTER, Z.anorg.allg.Chem. 144, 337 (1925)

- 43) F.FOERSTER und E.KIRCHEISEN, Z.anorg.allg.Chem. 177, 42 (1928)
- 44) J.I.SILBERMANN und W.M.FRIEDMANN, Zhur. obscej. Chim. (russ.) 10, 347 (1940), *ibid.* 11, 363 (1941)
- 45) J.I.SILBERMANN, Zhur.obscej.Chim. (russ.) 10, 1257 (1940)
- 46) H.STAMM und M.GOEHRING, Naturwiss. 27, 317 (1939)
- 47) H.STAMM, Chemiker-Ztg. 66, 560 (1942)
- 48) H.STAMM und M.GOEHRING, Z.angew.Chem. 58, 52 (1945)
- 49) H.B.v.d.HEIJDE und A.H.W.ATEN jr., J.Am.Chem.Soc. 75, 754 (1953)
- 50) E.BLASIUS und W.BURMEISTER, Z.anal.Chem. 168, 1 (1959)
- 51) M.SCHMIDT und H.HEINRICH, Angew.Chem. 70, 572 - 573 (1958)
- 52) A.KURTENACKER und A.FRITSCH, Z.anorg.allg.Chem. 121, 335 (1922)
- 53) A.KURTENACKER und K.BITTNER, Z.anorg.allg.Chem. 142, 119 (1925)
- 54) A.KURTENACKER und E.GOLDBACH, Z.anorg.allg.Chem. 166, 177 (1927)
- 55) A.KURTENACKER, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Stuttgart 1938
- 56) F.FOERSTER und R.VOGEL, Z.anorg.allg.Chem. 155, 161 (1926)
- 57) H.STAMM und H.WINTZER, Chem.Ber. 71, 2212 (1938)
- 58) TH.SAND, unveröffentlichte Arbeit
- 59) B.HOLMBERG, A. 359, 81 (1908)
- 60) A.SIMON und K.WALDMANN, Z.anorg.allg.Chem. 281, 113 (1955), *ibid.* 281, 135 (1955)
- 61) A.SIMON und K.WALDMANN, Z.anorg.allg.Chem. 283, 359 (1956)
- 62) A.SIMON und K.WALDMANN, Z.anorg.allg.Chem. 284, 36 (1956), *ibid.* 284, 47 (1956)

- 63) A.SIMON, K.WALDMANN und E.STEGER, Z.anorg.allg.Chem.
288, 131 (1956)
- 64) F.EPHRAIM, Inorganic Chemistry, New York 1948, S.552
- 65) M.SCHMIDT und B.WIRRWOLL, Z.anorg.allg.Chem.
303, 184 (1960)
- 66) E.JAEGER, Diplomarbeit München 1959

Lebenslauf

Am 9. November 1930 wurde ich, Ernst Rudolf J a e g e r, als Sohn des jetzt im Ruhestand lebenden kfm. Angestellten Ernst J a e g e r und seiner Ehefrau Else, geb. O e l m e i e r, in Regensburg geboren.

Von April 1937 bis Juli 1941 besuchte ich die Volksschule in Regensburg und anschliessend die Oberrealschule in Regensburg, die ich im Juli 1950 absolvierte.

Im W.S. 1950/51 begann ich mit dem Studium der Naturwissenschaften mit Hauptfach Chemie an der erweiterten Phil.-theol. Hochschule in Regensburg. Am 22.7.54. legte ich dort die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 2.11.56. an der Universität München die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Während meines Studiums war ich zur Finanzierung desselben gezwungen, in allen Semesterferien als Werkstudent zu arbeiten. So war ich als Hilfsarbeiter bei verschiedenen Bau- und Handwerksbetrieben, als Praktikant im analytischen Laboratorium der Vereinigten Aluminium-Werke in Töging/Inn, sowie als Hilfsarbeiter, Chemiebetriebsarbeiter und schliesslich Chemiefachwerker in den Produktionsbetrieben der Badischen Anilin- & Soda Fabrik in Ludwigshafen/Rhein tätig.

In der Zeit von Juni 1957 bis April 1961 war ich unter Leitung von Herrn Priv.Doiz.Dr. Max Schmidt mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.

Ernst Jaeger

